

5. 有害成分

5.1 水銀

5.1.a 還元気化原子吸光法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.1.a-2017 又は Hg.a-1 とする。

分析試料を硝酸一過塩素酸で前処理した後、溶液中の水銀(Ⅱ)を塩化すず(Ⅱ)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物⁽¹⁾ 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却した後、水を加えて 100 mL とする。
- f) L-システイン溶液: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の L-システイン(HSCH₂CH(NH₂)COOH) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- g) リン酸トリ-*n*-ブチル⁽²⁾: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の試薬。
- h) 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- i) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽³⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- j) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)⁽³⁾⁽⁵⁾: 水銀標準液(Hg 10 µg/mL) の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

(2) 消泡剤として用いる。

(3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(5) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 水銀専用原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する還元気化方式の水銀専用原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: 低圧水銀ランプ
- b) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい

砂の量を調整し、砂浴温度を 180 °C～200 °C にできるようにしたもの。

c) **試料分解フラスコ**⁽⁶⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL(全高 180 mm、口径 13 mm)

注(6) 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、試料分解フラスコに入れる。
- b) 硝酸約 10 mL を加え、ホットプレート又は砂浴上で少時加熱する⁽⁷⁾。
- c) 放冷後、過塩素酸約 10 mL を加え、180 °C～200 °C のホットプレート又は砂浴上で約 30 分間～1 時間加熱して分解する⁽⁸⁾。
- d) 放冷後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。
- e) 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて b)～d) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(7) 泡の発生が激しい場合は、1 夜放置する。

(8) 試料溶液及び空試験溶液の保存は(4.1)c)の操作の後、放冷した時点で行う。試料溶液及び空試験溶液を水で定容した後は直ちに(4.2)の操作を実施する。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀専用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 253.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) 1 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用水銀標準液とする。
- 2) 別の還元容器に水 5 mL を入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用空試験液とする。
- 3) 還元容器を水銀専用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(Ⅱ)溶液を導入し、空気を循環させる。
- 4) 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。
- 5) 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量(µg)と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)3)～4)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から水銀量(µg)を求め、分析試料中の水銀(Hg)を算出する。

注(9) りん酸トリ-*n*-ブチルを必要としない場合は加えなくてもよい。

備考 2. c)2)の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 3. 真度の評価のため、工業汚泥肥料(1点)、汚泥発酵肥料(3点)及びし尿汚泥肥料(1点)を用いて回収試験を実施した結果、水銀(Hg)として 2 mg/kg 及び 0.2 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 98.7 %~101.6 %及び 100.7 %~105.4 %であった。また、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料(2点)及び配合肥料を用いて回収試験結果を実施した結果、水銀(Hg)として 40 mg/kg 及び 0.5 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 98.5 %~101.5 %及び 100.4 %~103.3 %であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について3段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行精度を算出した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.01 mg/kg 程度である。

表1 水銀試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
し尿汚泥肥料A	11	0.651	5.3	11.6
し尿汚泥肥料B	11	1.10	6.3	10.2
汚泥発酵肥料A	11	0.489	6.8	10.2
汚泥発酵肥料B	11	0.822	8.1	13.1
汚泥発酵肥料C	9	0.182	10.6	10.6

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間再現相対標準偏差

表2 肥料認証標準物質の水銀の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	s_r ³⁾ mg/kg	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ mg/kg	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)	s_R ⁷⁾ mg/kg	RSD_R ⁸⁾ (%)
FAMIC-B-10	10	0.86	0.02	2.4	0.03	4.0	0.05	5.5
FAMIC-C-12	11	0.48	0.02	3.5	0.02	4.6	0.02	5.0

1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値 (試験室数(p)×試験日数(2)×併行試験数(3))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

7) 室間再現標準偏差

8) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 阿部文浩, 橋本健志, 杉村 靖: 汚泥肥料中の水銀測定 — 分解方法の改良 —, 肥料研究報告, **1**, 60~66 (2008)
- 2) 阿部文浩, 橋本健志, 引地典雄: 汚泥肥料中の水銀測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **1**, 67~73 (2008)
- 3) 清水 昭, 岡田かおり, 橋本健志, 井手康人, 廣井利明: 肥料中の水銀測定 — 改良分解法の適用範囲拡大 —, 肥料研究報告, **2**, 12~17 (2009)

(5) **水銀試験法フローシート** 肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

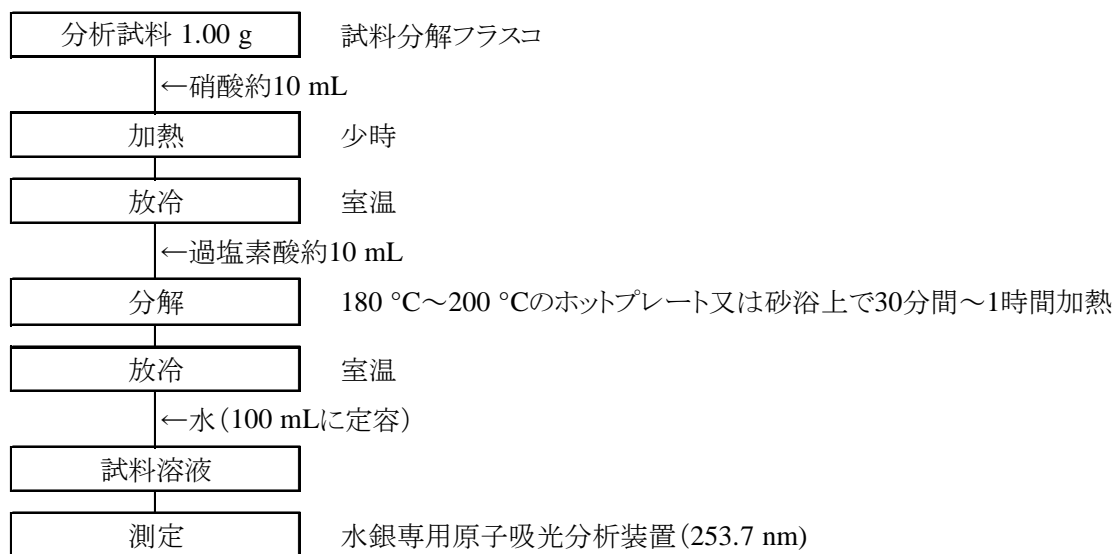


図 肥料中の水銀試験法フローシート

5.1.b 還元気化原子吸光法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.1.b-2017 又は Hg.b-1 とする。

分析試料を硝酸一過酸化水素で前処理した後、溶液中の水銀(Ⅱ)を塩化すず(Ⅱ)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物⁽¹⁾ 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却した後、水を加えて 100 mL とする。
- f) L-システイン溶液: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の L-システイン(HSCH₂CH(NH₂)COOH) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- g) 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- h) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽²⁾⁽³⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- i) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)⁽²⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 10 µg/mL) の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 水銀専用原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する還元気化方式の水銀専用原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: 低圧水銀ランプ
- b) 圧力容器分解装置: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) 分解装置本体: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全

性を有するもの。

- 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
- 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 $20.0 \text{ g}^{(5)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁶⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁶⁾して分解する⁽⁷⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁹⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(6) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温), 初期出力 1400 W

(7) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1)b)~c)の操作を再び行う。

(8) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(9) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1)の操作は、5.2.c)の(4.1)、5.3.c)の(4.1)、5.4.c)の(4.1)、5.5.e)の(4.1)及び5.6.c)の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀専用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 253.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 水銀標準液($\text{Hg } 0.1 \text{ } \mu\text{g/mL}$) $0.4 \text{ mL} \sim 10 \text{ mL}$ を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、検量線用水銀標準液とする。
- 2) 別の還元容器に水 5 mL を入れ、検量線用空試験液とする。
- 3) 還元容器を水銀専用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(II)溶液を導入し、空気を循環させる。

- 4) 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。
- 5) 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量(μg)と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、b) 3)～4)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、b) 3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から水銀量(μg)を求め、分析試料中の水銀(Hg)を算出する。

備考 3. c) 2) の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中の水銀(Hg)として 0.2 mg/kg～0.4 mg/kg、0.01 mg/kg～0.09 mg/kg 及び 0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ～7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の濃度レベルでの平均回収率は 100.0 %～109.1 %、99.0 %～114.6 % 及び 100.4 %～113.4 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は現物あたり 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度である。

表1 水銀の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)
汚泥発酵肥料1	5	0.0577	0.0009	1.5	0.0014	2.5
汚泥発酵肥料2	5	0.0142	0.0002	1.7	0.0003	2.2

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) \times 併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) **水銀試験法フローシート** 液状汚泥肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

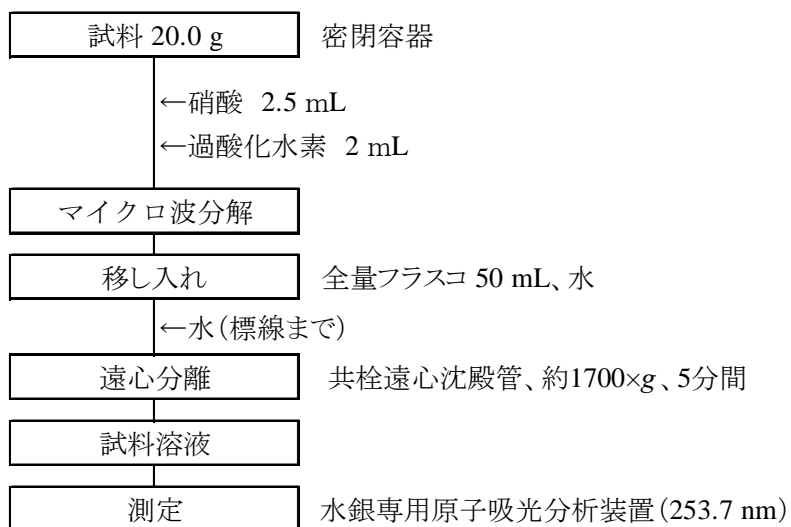


図 液状汚泥肥料中の水銀試験法フローシート

5.2 ひ素

5.2.a 水素化物発生原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.2.a-2017 又は As.a-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させ、アルゴンガスで加熱吸収セルに導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) **試薬等** 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **過塩素酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) **よう化カリウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **水酸化ナトリウム**: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- h) **テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液**⁽¹⁾: 原子吸光分析用のテトラヒドロほう酸ナトリウム(NaBH₄) 10 g を水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)に溶かして 1000 mL とする。
- i) **ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) **ひ素標準液(As 1 µg/mL)**⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準原液(0.1 mg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 1 µg/mL)を調製する。
- k) **ひ素標準液(As 0.1 µg/mL)**⁽²⁾⁽⁴⁾: ひ素標準液(As 1 µg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で希釈し、ひ素標準液(As 0.1 µg/mL)を調製する。

注 (1) よう化カリウム溶液及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は、使用する装置によって異なる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置に、水素化物発生装置、次の部品等を連結する。また、水素化物発生装置が内蔵されている原子吸光分析装置を用いることができる。
 - 1) **光源部**: ひ素中空陰極ランプ又はひ素高輝度ランプ。
 - 2) **原子化部**: 加熱吸収セル⁽⁵⁾
 - 3) **ガス**: 加熱吸収セル加熱用ガス

- ① 燃料ガス: アセチレン
- ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) **水素化物発生装置:** JIS K 0121 に規定するバッチ式又は連続式水素化物発生装置。連続式水素化物発生装置には、試料溶液、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の他によ化カリウム溶液をオンラインで導入する方式がある。
 - 1) **アルゴン:** JIS K 1105 に規定するアルゴン 2 級又は同等品。
- c) **ホットプレート又は砂浴:** ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(5) セルの加熱には電氣的に加熱する方式とフレームで加熱する方式がある。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g~2.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C~220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽⁶⁾⁽⁷⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2~3 時間加熱して分解する⁽⁸⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁹⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽¹⁰⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)~h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{5+} は As^{3+} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

- (7) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。
- (8) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。
- (9) 時計皿を外してもかまわない。
- (10) 硝酸が存在すると水素化ヒ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (4.1)の操作は、5.2.b の(4.1)及び 5.5.c の(4.1)と同様の操作である。ただし、5.5.c の(4.1)a)の操作の分析試料の採取量は 1.00 g である。

備考 3. (4.1)b)の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤

す。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)の「一夜放置する」操作を実施しなくてもよい。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。なお、連続式水素化物発生装置の測定操作の二例を次に示す。

(4.2.1) **測定(A):** よう化カリウム溶液を加えた後放置する方法

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 193.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(As 0.1 µg/mL) 2.5 mL~10 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとる。
- 2) 塩酸 5 mL 及びよう化カリウム溶液 5 mL を加えて約 15 分間放置した後、標線まで水を加え、5 ng/mL~20 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 50 mL について、2)の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更に塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。
- 5) 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。
- 6) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、b) 2) 及び b) 4) ~5) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、b) 2) 及び b) 4) ~5) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

(4.2.2) **測定(B):** オンラインでよう化カリウム溶液を導入する方法

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 193.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(As 0.1 µg/mL) 5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線まで水を加え、10 ng/mL~50 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。なお、水を検量線用空試験液とする。
- 2) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更によう化カリウム溶液、塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。
- 3) 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。
- 4) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、標線まで水を加え、b) 2) ~3) と同様に操作して指示値を読み取る。

- 2) 空試験溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、標線まで水を加え、b) 2)～3)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 5. 鉄、ニッケル、コバルトはそれぞれひ素の 5、10、80 倍量程度を超えて共存すると水素化ひ素の発生を阻害する。しかし、よう化カリウム溶液の添加又は導入によって、1000 倍量の鉄が共存する場合でも水素化ひ素の発生を除去できる。

備考 6. c) 2)の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

備考 7. 工業汚泥肥料、汚泥発酵肥料(3 点)及びし尿汚泥肥料を用いて回収試験を実施した結果、ひ素(As)として 50 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 94.6%～100.6%及び 99.9%～103.3%であった。また、加工鉍さいりん酸肥料、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料及び硫酸加里苦土肥料を用いて回収試験を実施した結果、50 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 98.5%～109.8%及び 103.5%～108.6%であった。

試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 mg/kg 程度である。

表1 ひ素試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料	11	6.42	3.5	10.7
し尿汚泥肥料	10	4.62	4.9	7.0
工業汚泥肥料	12	0.632	5.7	19.7
焼成汚泥肥料	12	5.08	4.1	9.5
汚泥発酵肥料	10	1.23	6.1	11.4

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

4) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 浅尾直紀, 石田有希恵, 井塚進次郎, 齊木雅一: 汚泥肥料中のひ素測定 — 分解方法の改良 —, 肥料研究報告, **1**, 74~81 (2008)
- 2) 浅尾直紀, 井塚進次郎, 引地典雄: 汚泥肥料中のひ素測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **1**, 82~89 (2008)
- 3) 杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎: 肥料中のひ素測定 — 改良分解法の適用範囲拡大 —, 肥料研究報告, **2**, 18~24 (2009)

(5) ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

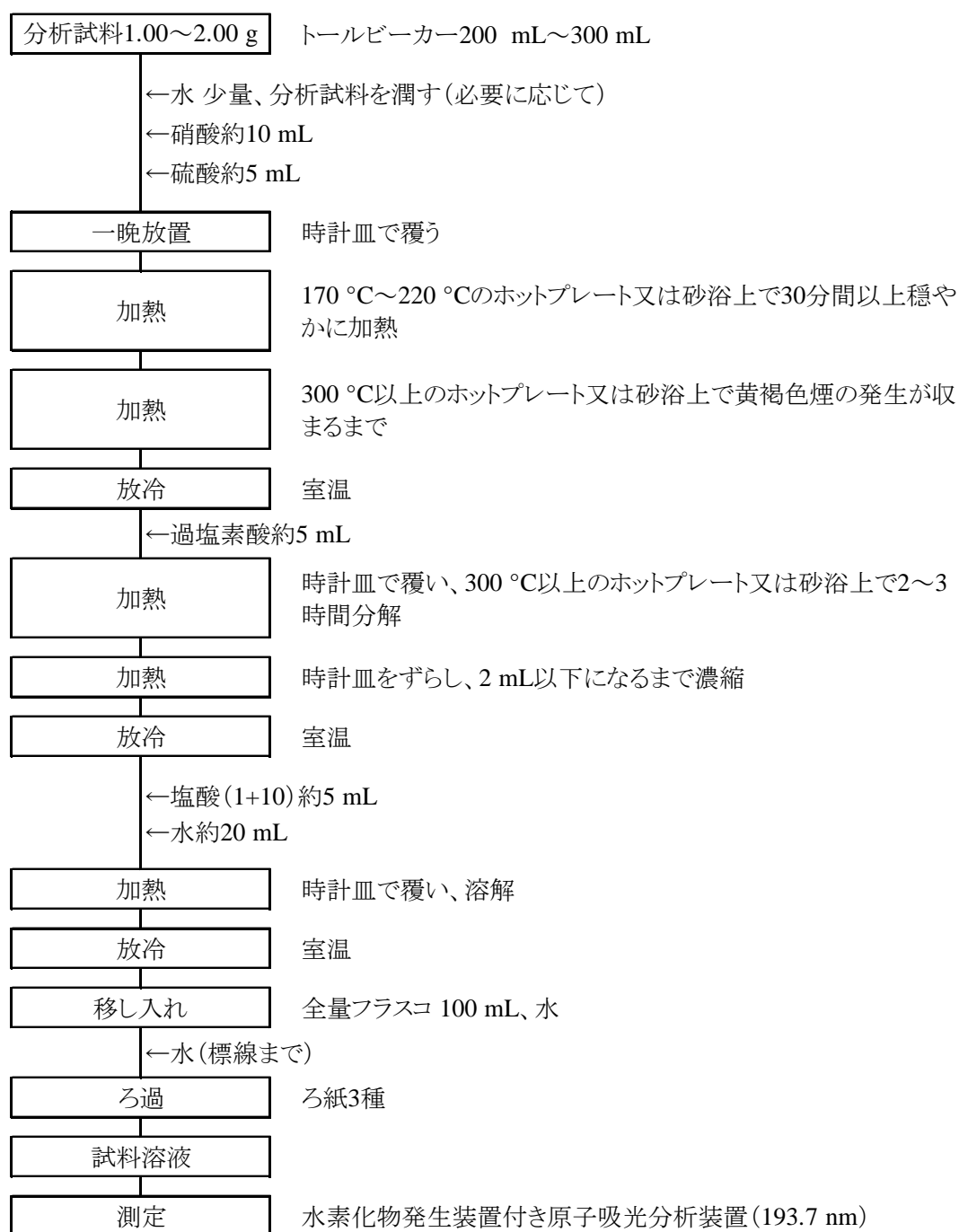


図 肥料中のひ素試験法フローシート

5.2.b ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物以外の肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 5.2.b-2017 又は As.b-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、その一定量を水素化ひ素発生瓶にとり塩酸酸性下でよう化カリウム溶液、塩化すず溶液、亜鉛を順次加え水素化ひ素を発生させ、ピリジン中のジエチルジチオカルバミン酸銀と反応させる。その発色液であるジエチルジチオカルバミン酸銀溶液の吸光度を波長 510 nm 又は 519 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **過塩素酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) **よう化カリウム溶液**: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **塩化すず(Ⅱ)溶液**: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物 15 g を塩酸(1+1) 100 mL に溶かしたのち、JIS K 8580 に規定する少量の粒状すずを加えて着色瓶に貯蔵する。
- h) **アスコルビン酸**: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- i) **亜鉛**: JIS K 8012 に規定するひ素分析用又は同等の品質の試薬。(粒径 1 mm～1.5 mm)
- j) **酢酸鉛ガラス綿**: ガラス綿を JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(Ⅱ)三水和物 10 g を水に溶かして 100 mL とした溶液で潤したのち風乾したもの。
- k) **ジエチルジチオカルバミン酸銀溶液**: JIS K 9512 に規定する N,N-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.5 g を JIS K 8777 に規定するピリジン 100 mL に溶かして冷暗所に貯蔵する。
- l) **ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- m) **ひ素標準液(As 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(1 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **水素化ひ素発生装置**: JIS K 0102 の 61.1 に示された水素化ひ素発生装置又はこれと同等の装置
- b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g～2.00 g をはかりとり、トールビーカー200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽³⁾⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽⁵⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽⁷⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{+5} は As^{+3} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

- (4) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。
- (5) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。
- (6) 時計皿を外してもかまわない。
- (7) 硝酸が存在すると水素化ヒ素の発生が阻害されるので、硫酸の白煙を十分に発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

備考 3. (4.1) b) の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1) b) の「一夜放置する」操作を実施しなくてもよい。

(4.2) 反応 反応は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(As として 1 µg～20 µg 相当量、液量は 40 mL 以下)をとり、水素化ヒ素発生瓶に入れる。
- b) 水を加えて液量を約 40 mL とする。
- c) 塩酸約 10 mL を加える。
- d) よう化カリウム溶液約 2 mL を加え、振り混ぜて数分間放置する。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液約 1 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する⁽⁸⁾。
- f) 水素化ヒ素発生瓶、あらかじめ酢酸鉛ガラス綿を軽く詰めたガラス導管及びジエチルジチオカルバミン酸

銀溶液 5 mL を連結し⁽⁹⁾、亜鉛 2.5 g を水素化ひ素発生瓶に手早く投入する。

- g) 常温(15 °C～25 °C)で約 45 分間放置し、発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させて発色させる。
- h) 空試験溶液の一定量を取り、水素化ひ素発生瓶に入れ、b)～g)と同様に操作して発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させて発色させる。

注(8) 鉄を多量に含有する場合は、e)の操作に代えてアスコルビン酸 1 g 及び塩化すず(Ⅱ)溶液 2 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する。

(9) 水素化ひ素発生瓶、ガラス導管、水素化ひ素吸尿管は気密性を保つため、すり合わせ部分にシリコングリース等を少量塗布する。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、使用する分光光度計の操作方法に従う。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：510 nm 又は 519 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(1 µg/mL) 2.5 mL～20 mL を水素化ひ素発生瓶に段階的にとる。
- 2) (4.2) b)～g)と同様の操作を行って反応させる。
- 3) 別の水素化ひ素発生瓶について、2)と同様の操作を行った時のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液を検量線用空試験液とする。
- 4) 検量線用空試験液を対照として検量線用ひ素標準液のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液の波長 510 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2) g)のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液について、b) 4)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) (4.2) h)のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液について、b) 4)と同様の操作を行って吸光度を測定し、試料溶液について得た吸光度を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 5. c) 2)の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.270～273，養賢堂，東京(1988)

(5) ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

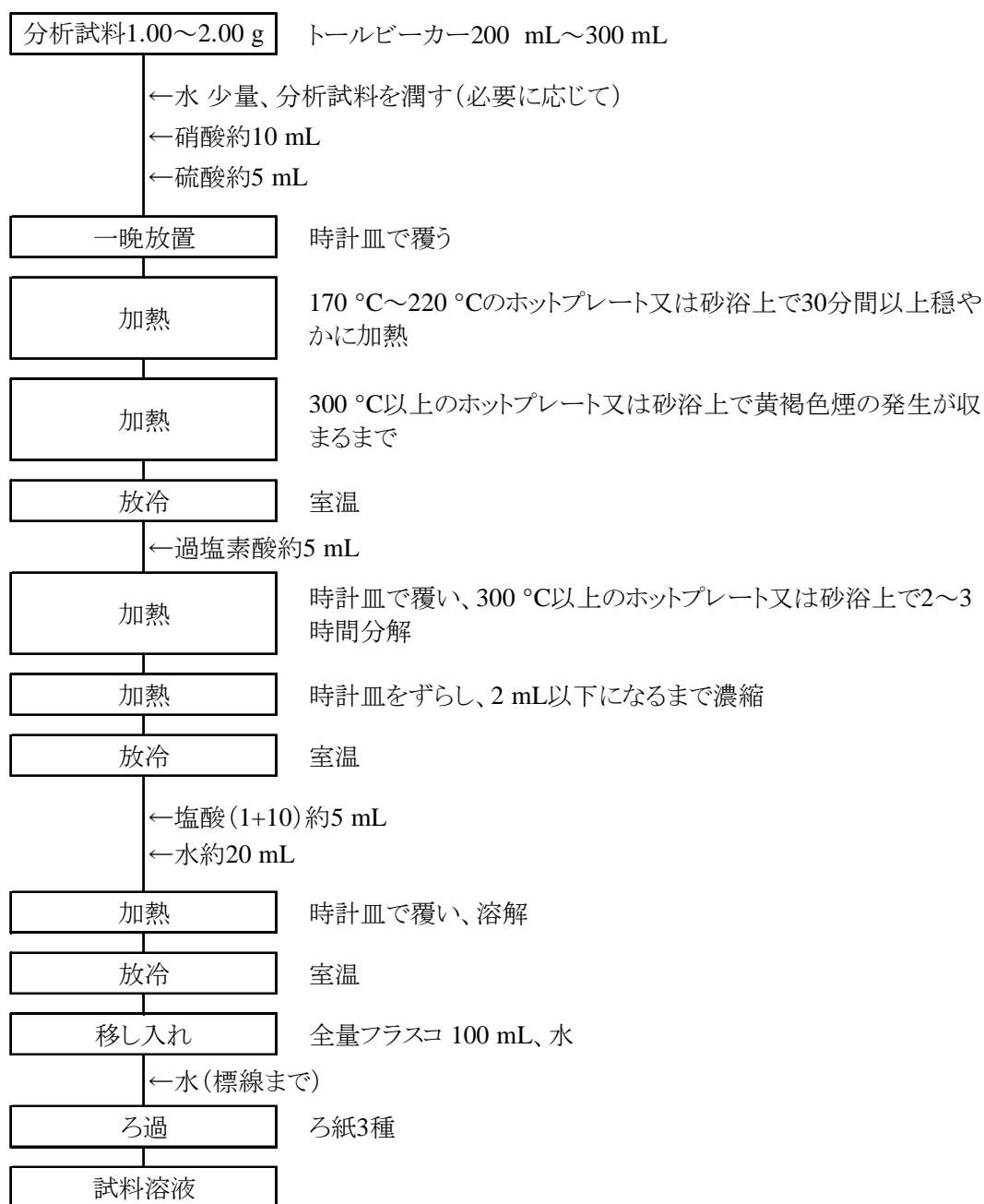


図1 肥料中のひ素試験法フローシート(抽出操作)

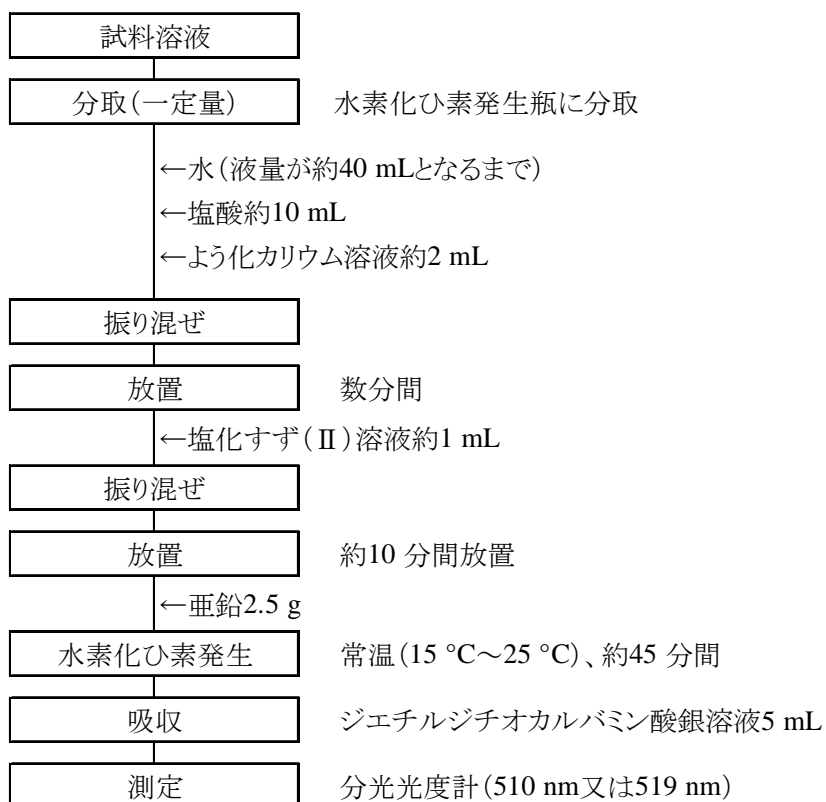


図2 肥料中のひ素試験法フローシート(反応及び測定操作)

5.2.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.2.c-2017 又は As.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ひ素及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ひ素の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) ひ素標準液(As 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) ひ素標準液(As 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用ひ素標準液(As 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、ひ素を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合、(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

- a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ひ素: モニターイオン (m/z): 75

ロジウム: モニターイオン (m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(ひ素として 0.05 µg~5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液のを 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のひ素(As)として 1 mg/kg~9 mg/kg、0.1 mg/kg~0.9 mg/kg 及び 0.02 mg/kg~0.04 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 85.0 %~105.9 %、90.6 %~108.5 % 及び 95.0 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 3 µg /kg 程度である。

表1 ひ素の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)
汚泥発酵肥料1	5	1.43	0.07	4.6	0.07	4.8
汚泥発酵肥料2	5	0.341	0.017	5.0	0.017	5.0

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及びひ素標準液(As 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)の一定量を混合し、硝酸(1+19)で希釈して混合標準液(Cd 0.5 µg/mL、Pb 5 µg/mL、Ni 5 µg/mL、Cr 5 µg/mL、As 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。混合標準液を 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ⁽⁹⁾ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)及びレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加え、表 2 の濃度範囲の検量線用混合標準液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。表 2 の測定条件で(4.2)b)~c)と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

表2 検量線用混合標準液の調製濃度及びモニターイオン

試験項目名	測定対象物質(元素)		内標準物質(元素) ¹⁾	
	調製濃度 (ng/mL)	モニターイオン (<i>m/z</i>)	調製濃度 (ng/mL)	モニターイオン (<i>m/z</i>)
ヒ素	As 1~100	75	Rh 10	103
カドミウム	Cd 0.1~10	111、114	Rh 10	103
ニッケル	Ni 1~100	60、58	Rh 10	103
クロム	Cr 1~100	53、52、50	Rh 10	103
鉛	Pb 1~100	208、206、207	Re 10	187

1) Rh: ロジウム、Re: レニウム

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ヒ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

- (5) **ヒ素試験法フローシート** 液状汚泥肥料中のヒ素試験法のフローシートを次に示す。

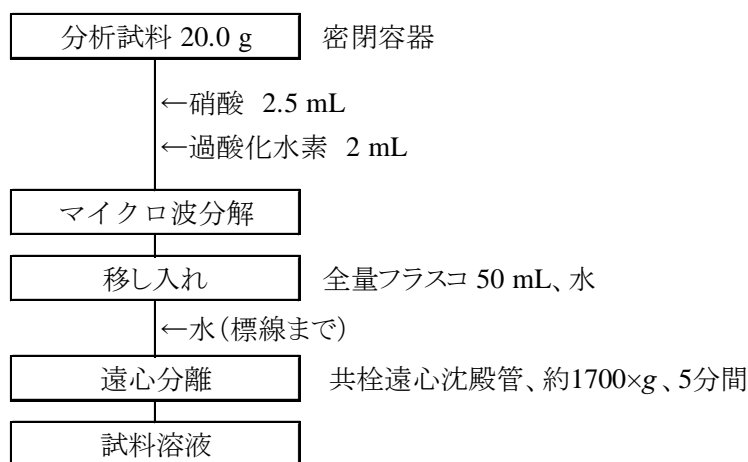


図1 液状汚泥肥料中のヒ素試験法フローシート(抽出操作)

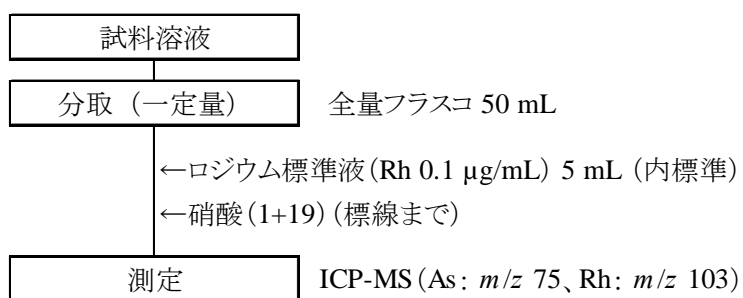


図2 液状汚泥肥料中のひ素試験法フローシート (測定操作)

5.3 カドミウム

5.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.3.a-2017 又は Cd.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸－塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8 nm で測定し、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) **試薬等** 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **塩酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- e) **カドミウム標準液(Cd 10 µg/mL)**: カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) **検量線用カドミウム標準液(Cd 0.05 µg/mL～0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: カドミウム標準液(Cd 10 µg/mL)の 2.5 mL ～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) **検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾**: e) 及び f) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2) のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **フレーム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) **光源部**: カドミウム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) **電気炉**: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)～h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)～c) の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.9.1.b の(4.1)、4.10.1.b の(4.1)、5.3.b の(4.1)、5.4.a の(4.1)、5.4.b の(4.1)、5.5.a の(4.1)、5.5.d の(4.1)、5.6.a の(4.1)及び 5.6.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：228.8 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 228.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液のカドミウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液⁽⁷⁾を **b) 1)** と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を **b) 1)** と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

注(7) 試料溶液中のカドミウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. c)2)の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、5 mg/kg 及び0.5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 97.5 %～99.2 % 及び 96.7 %～99.7 % であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 mg/kg 程度である。

表1 カドミウム試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	10	1.50	5.5	6.4
下水汚泥肥料b	10	3.35	1.2	4.2
汚泥発酵肥料a	10	1.96	1.0	4.4
汚泥発酵肥料b	11	3.81	1.9	3.2
汚泥発酵肥料c	10	1.80	3.5	4.9

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 — 分解方法の改良 —, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 — 無機質肥料の分解法の適用 —, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) カドミウム試験法フローシート 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

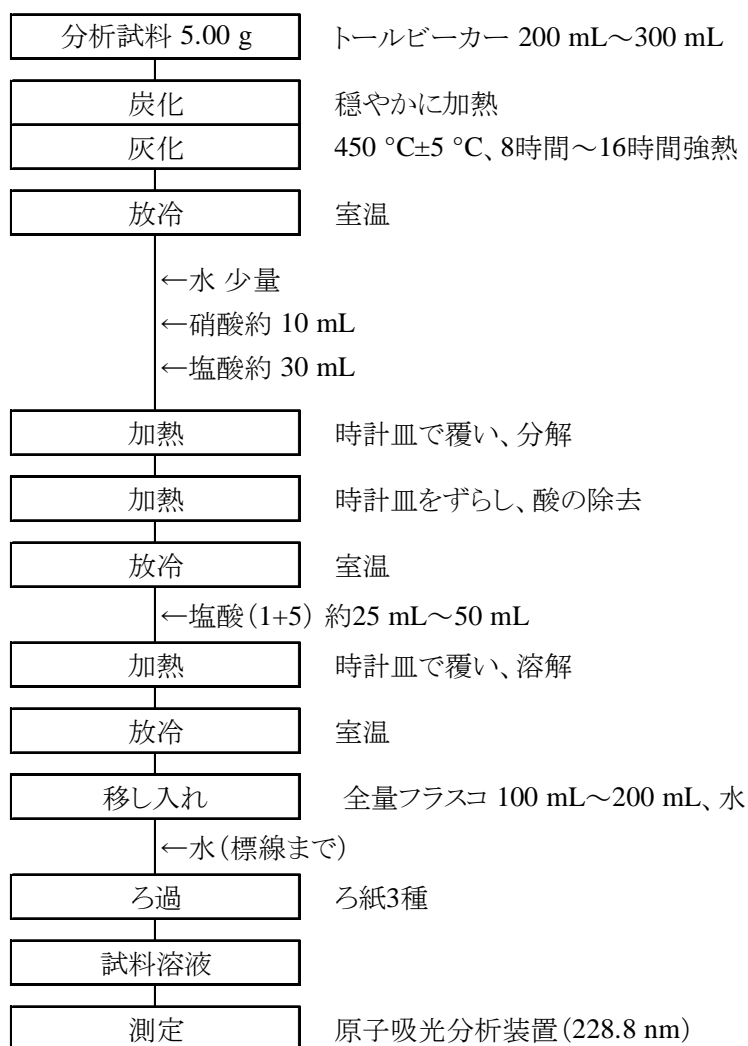


図 肥料中のカドミウム試験法フローシート

5.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類はType Dであり、その記号は5.3.b-2017又はCd.b-1とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カドミウムによる発光を波長 228.802 nm で測定し、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- e) カドミウム標準液(Cd 0.25 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.25 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

- g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)～c) の操作を実施しない。

備考 4. (4.1) の操作は、5.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：228.802 nm

b) **検量線の作成及び試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) カドミウム標準液(0.25 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 228.802 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したカドミウム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 5. c)5) の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 0.003 mg/kg～3.32 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.03 + 1.009x$ であり、その相関係数(r)は 0.996 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.8%～4.1%である。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

(5) カドミウム試験法フローシート 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

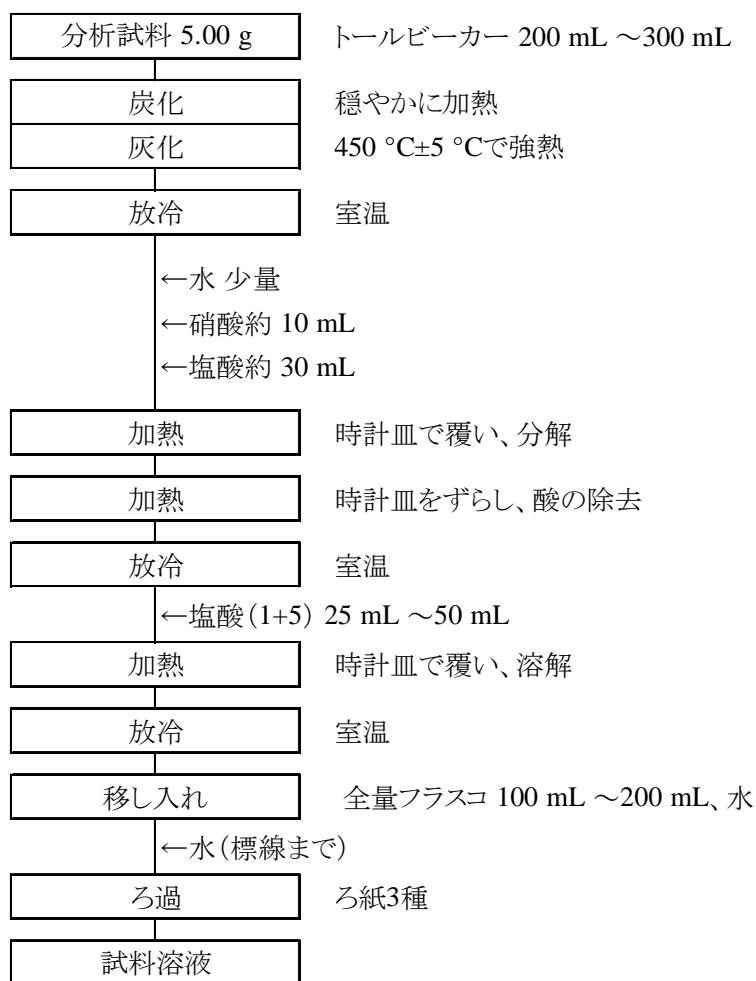


図1 汚泥肥料等肥料中のカドミウム試験法フローシート(抽出操作)

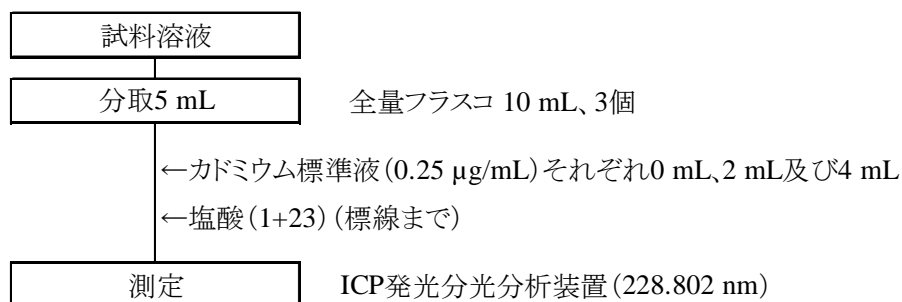


図2 汚泥肥料等肥料中のカドミウム試験法フローシート(測定操作)

5.3.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.3.c-2017 又は Cd.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、カドミウム及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 mg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- j) カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)を調製する。
- k) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)の 0.02 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、カドミウムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

カドミウム: モニターイオン(m/z): 111, 114

ロジウム: モニターイオン(m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(カドミウムとして 0.005 µg~0.5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のカドミウム(Cd)として 0.1 mg/kg~0.9 mg/kg、0.01 mg/kg~0.09 mg/kg 及び 2 µg/kg~4 µg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 89.4 %~108.5 %、91.0 %~112.0 % 及び 96.3 %~108.5 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 µg/kg 程度である。

表1 カドミウムの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)
汚泥発酵肥料1	5	0.139	0.007	5.1	0.010	7.0
汚泥発酵肥料2	5	0.0360	0.0011	3.2	0.0020	5.6

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、**5.2.c 備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

(5) カドミウム試験法フローシート 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

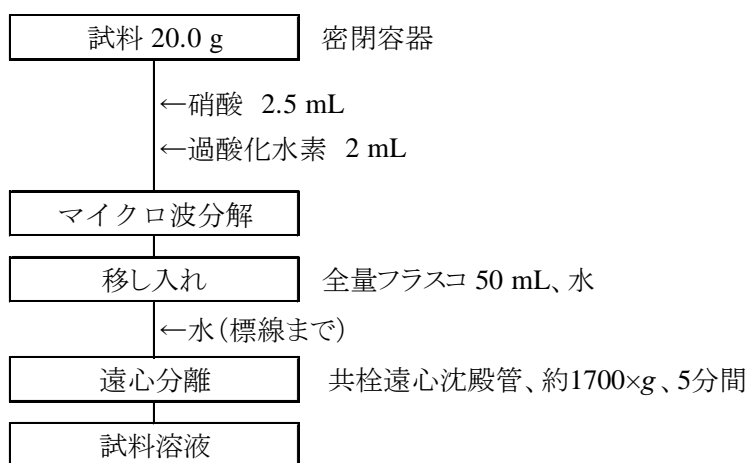


図1 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート(抽出操作)

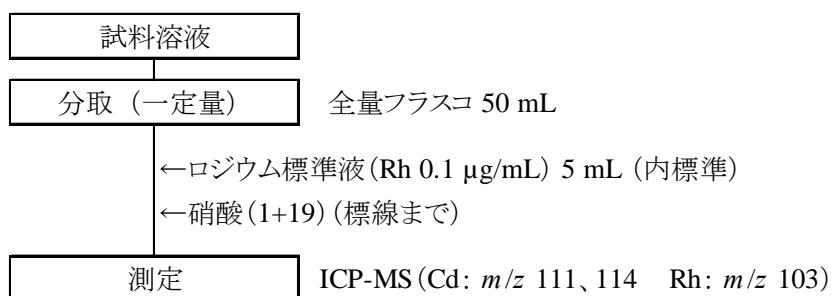


図2 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート(測定操作)

5.3.d ICP 質量分析法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.3.d-2019 又は Cd.d-2 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、カドミウム及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)を調製する。
- g) ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を調製する。
- h) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- i) カドミウム標準液(Cd 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.1 µg/mL)を調製する。
- j) 検量線用カドミウム標準液(Cd 1 ng/mL~10 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 0.1 µg/mL)の 1 mL ~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.1 ng/mL~1 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 10 ng/mL)の 1 mL ~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽²⁾⁽³⁾: f)、g)、i)、j) 及び k) の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、カドミウムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のロジウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、j)、k) 及び l) の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検

出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ICP 質量分析計** JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス。

b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ、次の要件を満たすもの。

1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.20 g をはかりとり、密閉容器に入れる。

b) 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁴⁾。

d) $150 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度で 10 分以上加圧・強熱⁽⁴⁾して分解する⁽⁵⁾。

e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁶⁾ 100 mL に移し入れる。

f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 50 mL にとる。

g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b)～g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温)→10min ($150 \text{ }^\circ\text{C}$)→20 min ($150 \text{ }^\circ\text{C}$)→40 min (室温), 初期出力 1400 W

(5) 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、(4.1) c)～d) の操作を繰り返す。

(6) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(7) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 5. (4.1) の操作は、5.4.d の (4.1)、5.5.f の (4.1) 及び 5.6.d の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

カドミウム：モニターイオン(m/z): 111

ロジウム：モニターイオン(m/z): 103

コリジョンセル： KED(運動エネルギー弁別)モード

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液をロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁸⁾、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数におけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL を全量フラスコ⁽⁶⁾ 50 mL にとり、水 5 mL を加え、標線まで硝酸(1+19)を加える⁽⁹⁾
- 2) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 3) 空試験溶液を 1)～2)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 4) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

注(8) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/10 容量の内標準液を同時に導入する。

(9) 試料溶液中のカドミウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を硝酸(1+19)で希釈する。

備考 6. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、c)

1) 及び c) 3) の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を加える。

備考 7. c) 3) の補正方法に換え、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 8. 真度の評価のため、汚泥肥料(20 点)を用いて ICP 質量分析法の測定値(y_i : 0.09 mg/kg～5.52 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0084 + 0.98x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度の評価のための、2 種類の汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.5 mg/kg 程度である。

表1 カドミウムの日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ³⁾	RSD_r ⁴⁾	$s_{I(T)}$ ⁵⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾
	日数(T) ¹⁾	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
汚泥発酵肥料1	5	0.110	0.003	3.0	0.004	3.5
汚泥発酵肥料2	5	4.59	0.07	1.6	0.12	2.7

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 9. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及び鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)の一定量を混合し、硝酸(1+19)で希釈して混合標準液(Cd 0.1 µg/mL、Ni 1 µg/mL、Cr 1 µg/mL、Pb 0.2 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。混合標準液を0.1 mL~10 mLを全量フラスコ 100 mLに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加え、表2の濃度範囲の検量線用混合標準液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及びスカンジウム標準液(Sc 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及びタリウム標準液(Tl 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)の一定量を混合し、硝酸(1+19)で希釈して混合内標準液(Rh 5 µg/mL、Sc 10 µg/mL、Tl 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。混合内標準液を1 mLを全量フラスコ 100 mLにとり、標線まで硝酸(1+19)を加え、表2の濃度の混合内標準液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。表2の測定条件で(4.2)b)~c)と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

なお、標準液と内標準液の濃度は、**備考 4**により、適宜変更してもよい。

表2 検量線用混合標準液の調製濃度及びモニターイオン

試験項目名	測定対象物質(元素)		内標準物質(元素) ¹⁾	
	調製濃度 (ng/mL)	モニターイオン (m/z)	調製濃度 (ng/mL)	モニターイオン (m/z)
カドミウム	Cd 0.1~10	111	Rh 50	103
ニッケル	Ni 1~100	60	Rh 50	103
クロム	Cr 1~100	52	Sc 100	45
鉛	Pb 0.2~20	208	Tl 10	205

1) Rh: ロジウム、Sc: スカンジウム、Tl: タリウム

備考 10. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中有害成分の測定, 肥料研究報告, 12, 52~68 (2019)

(5) カドミウム試験法フローシート 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

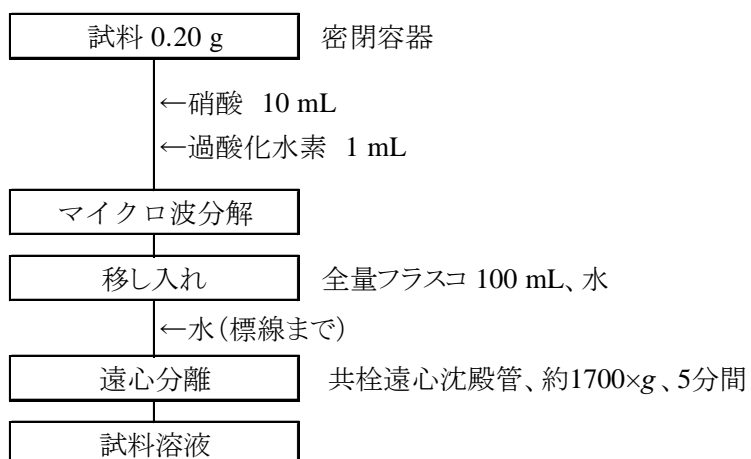


図1 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート (抽出操作)

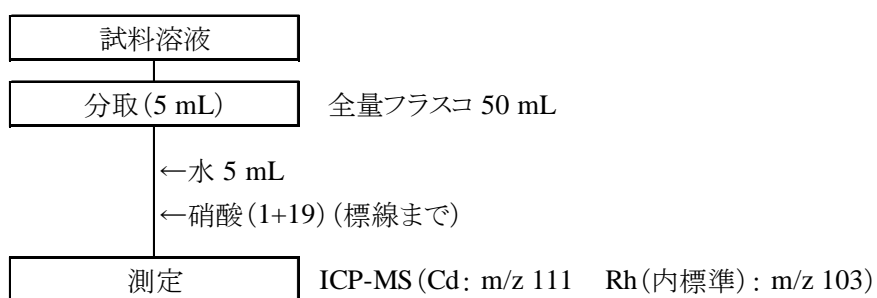


図2 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート (測定操作)

5.4 ニッケル

5.4.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.4.a-2017 又は Ni.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、ニッケルによる原子吸光を波長 232.0 nm で測定し、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- e) 検量線用ニッケル標準液(Ni 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: ニッケル中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)～c) の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、5.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：232.0 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 232.0 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液のニッケル濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液⁽⁷⁾を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を算出する。

注(7) 試料溶液中のニッケル濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. c) 2) の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、300 mg/kg 及び 30 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 98.5 %~100.3 %及び 97.1 %~99.9 %であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 ニッケル試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	11	56.9	1.1	4.6
下水汚泥肥料b	11	21.8	2.2	3.9
汚泥発酵肥料a	11	28.9	1.3	6.4
汚泥発酵肥料b	11	28.5	1.8	4.4
汚泥発酵肥料c	12	58.3	1.6	4.4

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

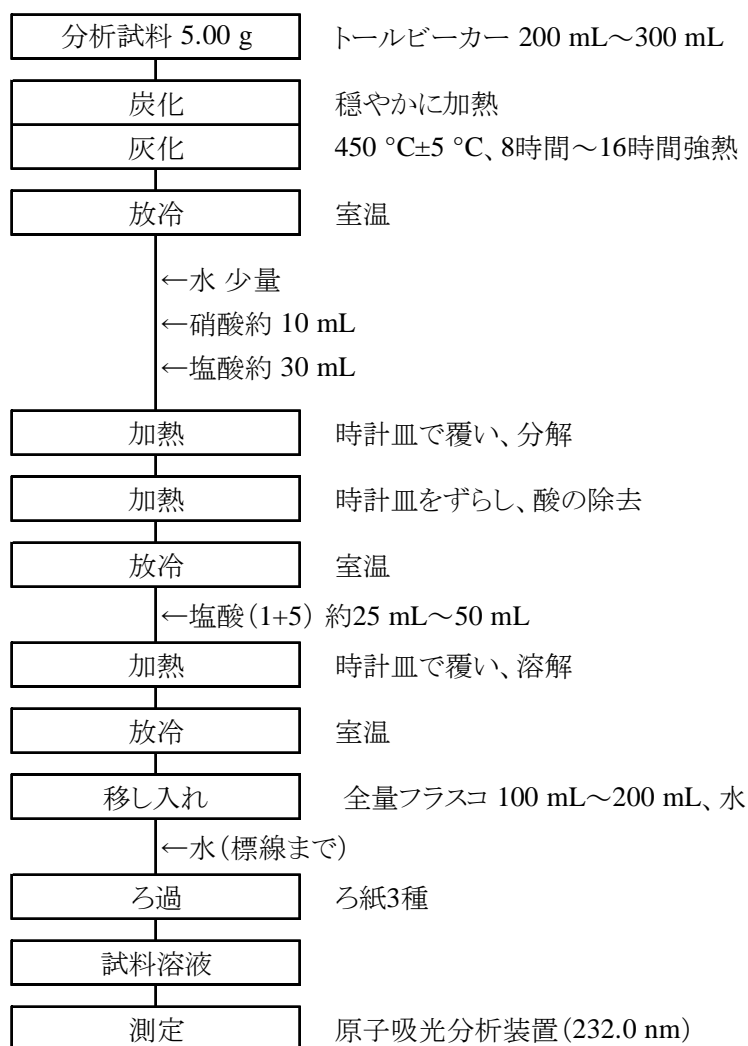


図 肥料中のニッケル試験法フローシート

5.4.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.4.b-2017 又は Ni.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、ニッケルによる発光を波長 231.604 nm で測定し、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) **試薬等** 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **塩酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- e) **ニッケル標準液(Ni 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、ニッケル標準液(Ni 2.5 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **ICP 発光分光分析装置**: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率)以上のアルゴンガス
- b) **電気炉**: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

- g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)～c) の操作を実施しない。

備考 4. (4.1) の操作は、5.4.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長:231.604 nm

b) **検量線の作成及び試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) ニッケル標準液(2.5 µg/mL)2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 231.604 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得た指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したニッケル濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)濃度を算出する。

備考 5. c)5)の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 6**を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 8.4 mg/kg～129 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.96 + 1.010x$ であり、その相関係数(r)は 0.995 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 1.0%～2.6%である。

なお、この試験法の定量下限は 8 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

(5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

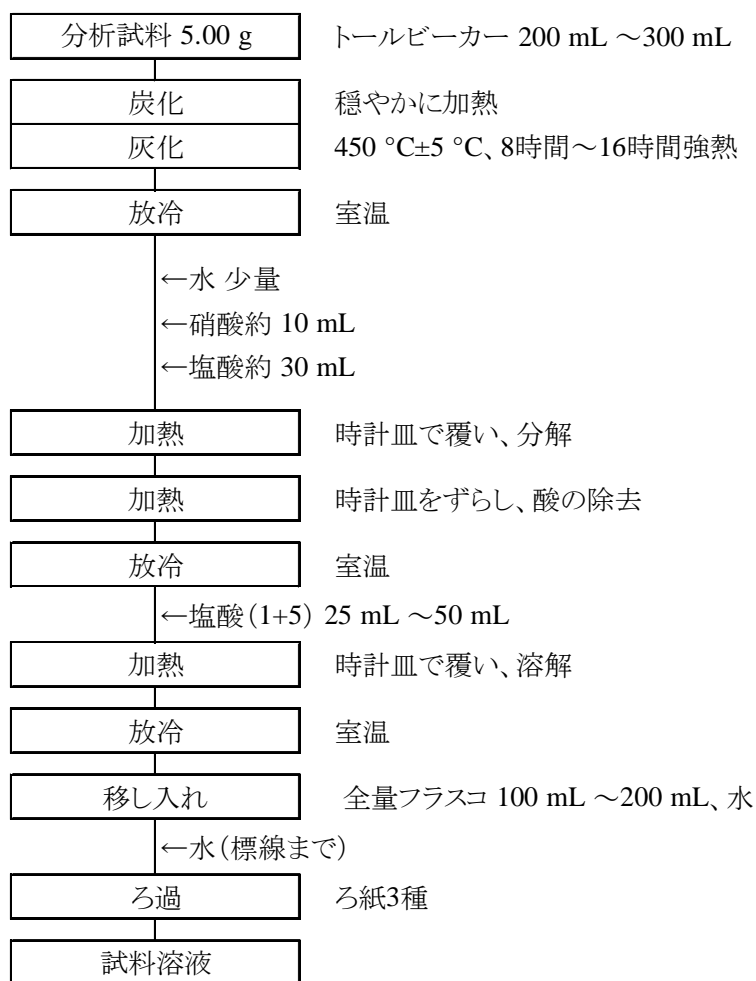


図1 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

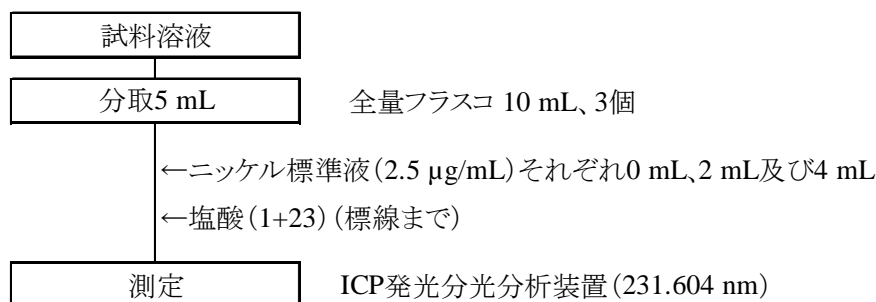


図2 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

5.4.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.4.c-2017 又は Ni.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ニッケル及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ニッケルの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- j) ニッケル標準液(Ni 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用ニッケル標準液(Ni 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、ニッケルを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ニッケル: モニターイオン(m/z): 60, 58

ロジウム: モニターイオン(m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(ニッケルとして 0.05 µg~5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のニッケル(Ni)として 10 mg/kg~60 mg/kg、1 mg/kg~9 mg/kg 及び 0.1 mg/kg~0.9 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 89.6 %~99.2 %、91.5 %~114.7 % 及び 96.1 %~103.7 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 6 µg /kg 程度である。

表1 ニッケルの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ³⁾	RSD_r ⁴⁾	$s_{I(T)}$ ⁵⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾
	日数(T) ¹⁾	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
汚泥発酵肥料1	5	8.60	0.44	5.1	0.61	7.0
汚泥発酵肥料2	5	2.04	0.13	6.1	0.13	6.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP - MS では多元素同時測定が可能である。**5.2.c 備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

(5) ニッケル試験法フローシート 液状汚泥肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

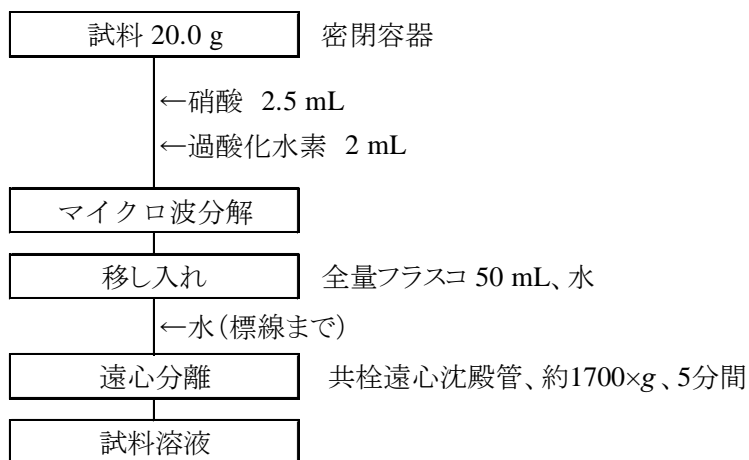


図1 液状汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

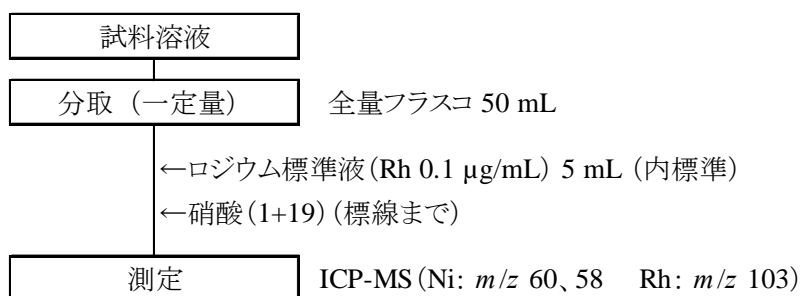


図2 液状汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

5.4.d ICP 質量分析法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.4.d-2019 又は Ni.d-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ニッケル及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ニッケルの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)を調製する。
- g) ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を調製する。
- h) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- i) ニッケル標準液(Ni 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ニッケル標準液(Ni 1 µg/mL)を調製する。
- j) 検量線用ニッケル標準液(Ni 10 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 1 µg/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用ニッケル標準液(Ni 1 ng/mL~10 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 100 ng/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽²⁾⁽³⁾: f)、g)、i)、j)及びk)の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、ニッケルを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のロジウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、j)、k)及びl)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検

出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ICP 質量分析計** JIS K 0133 に規定する誘導結合プラズマ質量分析計。

1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス。

b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ、次の要件を満たすもの。

1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.20 g をはかりとり、密閉容器に入れる。

b) 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁴⁾。

d) $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度で 10 分以上加圧・強熱⁽⁴⁾して分解する⁽⁵⁾。

e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁶⁾ 100 mL に移し入れる。

f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 50 mL にとる。

g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min (150°C) → 10 min (150°C) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(5) 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、(4.1) c) ~ d) の操作を繰り返す。

(6) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(7) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 5. (4.1) の操作は、5.3.d の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP

質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ニッケル:質量/電荷数(m/z): 60

ロジウム:質量/電荷数(m/z): 103

コリジョンセル: KED(運動エネルギー弁別)モード

b) **検量線の作成**

1) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液をロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁸⁾、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数におけるイオンカウント数の比を読み取る。

2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液 5 mL を全量フラスコ⁽⁶⁾ 50 mL にとり、水 5 mL を加え、標線まで硝酸(1+19)を加える⁽⁹⁾。

2) b)1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。

3) 空試験溶液を1)~2)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。

4) 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を算出する。

注(8) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の1/10容量の内標準液を同時に導入する。

(9) 試料溶液中のニッケル濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を硝酸(1+19)で希釈する。

備考 6. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、c) 1)及びc)3)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の1/10容量のロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を加える。

備考 7. c)3)の補正方法に換え、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 8. 汚泥肥料(19点)を用いてICP質量分析法の測定値(y_i : 3.67 mg/kg~305 mg/kg)及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=3.48+0.97x$ であり、その相関係数(r)は0.998であった。

2種類の汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、5 mg/kg 程度である。

表1 ニッケルの日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)
し尿汚泥肥料 1	5	13.2	0.3	2.5	0.5	4.1
し尿汚泥肥料 2	5	236	5	2.2	5	2.0

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 9. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、**5.3.d 備考 9**を参照のこと。

備考 10. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中有害成分の測定, 肥料研究報告, 12, 52~68 (2019)

(5) **ニッケル試験法フローシート** 固形汚泥肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

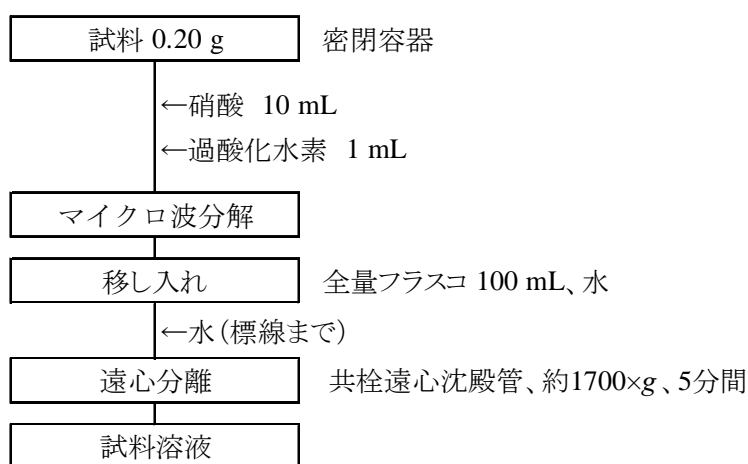


図1 固形汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート (抽出操作)

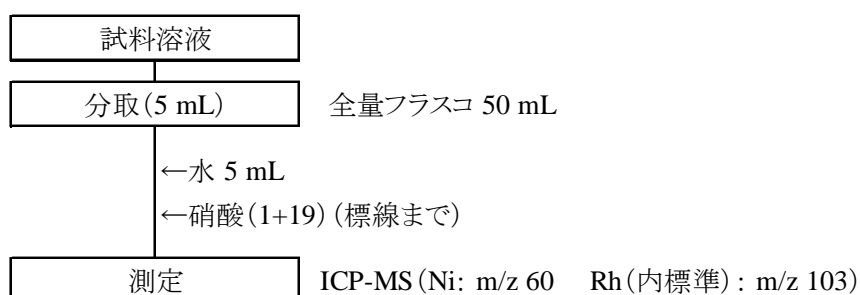


図2 固形汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート (測定操作)

5.5 クロム

5.5.a フレーム原子吸光法(有機物を含む肥料)

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.5.a-2017 又は Cr.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- f) 検量線用クロム標準液(Cr 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで f) の操作で使用した塩酸(1+23)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(4) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁵⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁵⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁷⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁸⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液をフレーム⁽⁹⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁸⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液 25 mL⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- 3) **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 空試験溶液を **1)**～**2)**及び **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

- 注(8)** ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。
- (9) 少燃料のアセチレン-空気フレイムを用いる。また、アセチレン-酸化二窒素フレイムを用いることもできる。
- (10) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、分取量を少なくする。

備考 3. アセチレン-空気フレイムにおいて多燃料フレイムにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン-酸化二窒素フレイムではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 4. c)4)の補正方法に換え、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、500 mg/kg 及び 50 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 97.5 %~100.0 % 及び 95.9 %~101.9 % であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 クロム試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	12	33.6	5.3	15.6
下水汚泥肥料b	12	26.3	4.9	18.7
汚泥発酵肥料a	11	41.3	2.1	11.0
汚泥発酵肥料b	12	30.2	5.5	13.8
汚泥発酵肥料c	12	85.0	6.4	12.5

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}$)

3) 併行相対標準偏差

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 - 分解方法の改良 -, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 榊原良成, 井上智江: 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認 - 測定操作の評価 -, 肥料研究報告, **2**, 130~136 (2009)

(5) クロム試験法フローシート 有機物を含む肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

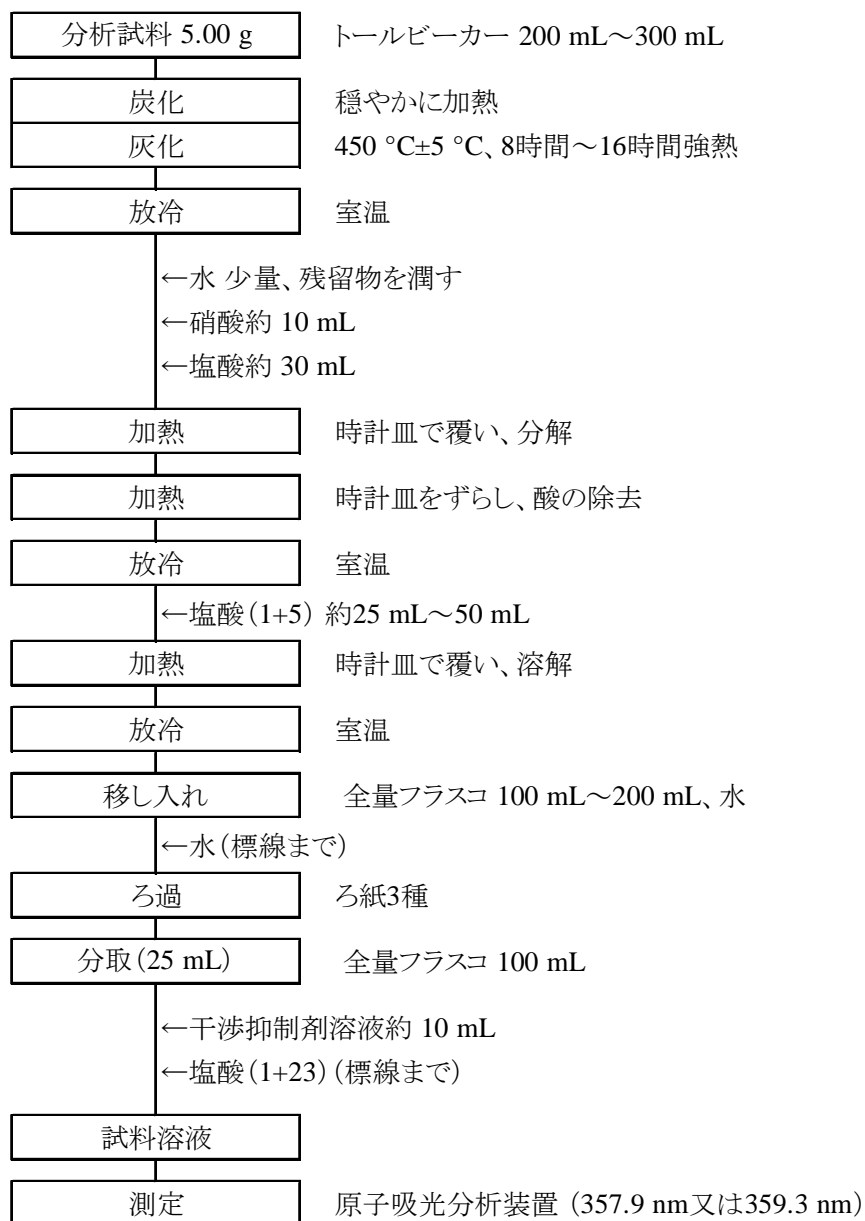


図 有機物を含む肥料中のクロム試験法フローシート

5.5.b フレーム原子吸光法(熔融物、鉍さい等を主体とする肥料)

(1) 概要

この試験法は熔融物、鉍さい等を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.5.b-2017 又は Cr.b-1 とする。

分析試料に突沸防止のための硫酸アンモニウムを添加し、硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。この試験法の性能は備考 4 に示す。

なお、有機物を含まない肥料について 5.5.c により測定することもできる。ただし、加熱時に突沸する肥料(熔融物、鉍さい等を原料とする肥料において突沸する場合が多い)については本法を用いる。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硫酸アンモニウム: 原子吸光分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- g) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- h) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- i) クロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)⁽¹⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用クロム標準液(Cr 0.5 µg/mL～5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)又はクロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- k) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで i) 及び j) の操作で使用した塩酸(1+23)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス：アセチレン
- ② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

b) ホットプレート又は砂浴：ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(4) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 300 mL に入れる。
- b) 硫酸アンモニウム 4 g を加え、少量の水で分析試料を潤す。
- c) 硝酸約 10 mL、硫酸約 5 mL 及び過塩素酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 1 時間以上加熱した後、30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ⁽⁵⁾、300 °C 以上で 2～3 時間加熱する。
- d) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が約 3 mL⁽⁷⁾ になるまで濃縮する。
- e) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに 10 分間程度加熱して溶かす⁽⁸⁾。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- g) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～f) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。ただし、c) の操作のうち酸添加後の加熱操作は、突沸防止のため次のとおり行う。トールビーカーを時計皿で覆い、約 170 °C のホットプレート又は砂浴上で少時加熱後⁽⁸⁾、時計皿をずらし⁽⁶⁾、穏やかに 1 時間以上加熱し硝酸を揮散させ約 15 mL に濃縮した後⁽⁹⁾、30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ⁽⁵⁾、白煙が発生し始めたなら時計皿で覆い、300 °C 以上で 2～3 時間加熱する。

注(5) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合がありますので徐々に温度を上げる。

- (6) 突沸のおそれのない場合は、時計皿を外してもかまわない。
- (7) 乾固させるとクロムが不溶化する場合がありますので、濃縮し過ぎないように注意する。
- (8) 高温で加熱すると、突沸する場合がありますので、170 °C 程度から徐々に軽く沸騰する程度の温度に上げるとよい。
- (9) 硝酸が多く残存していると、加熱温度を上げた際に突沸しやすいので注意する。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を少燃料のアセチレン-空気フレーム⁽¹¹⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液⁽¹²⁾ 25 mL を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで塩酸(1+17)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)～2)及び b) 1)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

注(10) ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。

(11) アセチレン—酸化二窒素フレイムを用いることもできる。

(12) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液 10 mL 以下を全量フラスコ 100 mL にとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL 及び塩酸(1+17)約 67 mL を加え、標線まで水を加える。

備考 2. アセチレン—空気フレイムにおいて多燃料フレイムにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン—酸化二窒素フレイムではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 3. c) 4)の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 4. 真度の評価のため、肥料(29 点)を用いて本法の測定値(y_i : 54 mg/kg～4649 mg/kg)及び肥料分析法(1992 年版)の 5.8 クロム 5.8.2 原子吸光測光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -6.842 + 0.998x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度の評価のため、熔成けい酸りん肥、鉍さいけい酸質肥料及び化成肥料各 1 点を用いて、日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、6 mg/kg 程度である。

表1 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ³⁾	RSD_r ⁴⁾	$s_{I(T)}$ ⁵⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾
	日数(T) ¹⁾	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
熔成けい酸りん肥	5	4628	37	0.8	175	3.8
化成肥料	5	545	5.9	1.1	7.3	1.3
鉍さいけい酸質肥料	5	319	3.8	1.2	5.7	1.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

表2 クロム試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	s_R ⁵⁾ (mg/kg)	RSD_R ⁶⁾ (%)
鉍さいけい酸質肥料	12	63.75	2.02	3.2	3.87	6.1
混合りん酸肥料	12	912.9	13.0	1.4	37.3	4.1
鉍さいマンガン肥料	12	2962	74	2.5	176	5.9
熔成けい酸りん肥	10	4662	135	2.9	166	3.6
化成肥料	10	543.6	10.2	1.9	15.4	2.8

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 室間再現標準偏差

6) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 廣井利明, 高津文香: 有機物を含まない肥料中のクロムの測定, 肥料研究報告, **10**, 9~28 (2017)
- 2) 平原稔夫, 廣井利明, 石川智美: 有機物を含まない肥料中のクロムの測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **11**, 39~46 (2018)

(5) **クロム試験法フローシート** 熔融物、鉍さいを主体とする肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

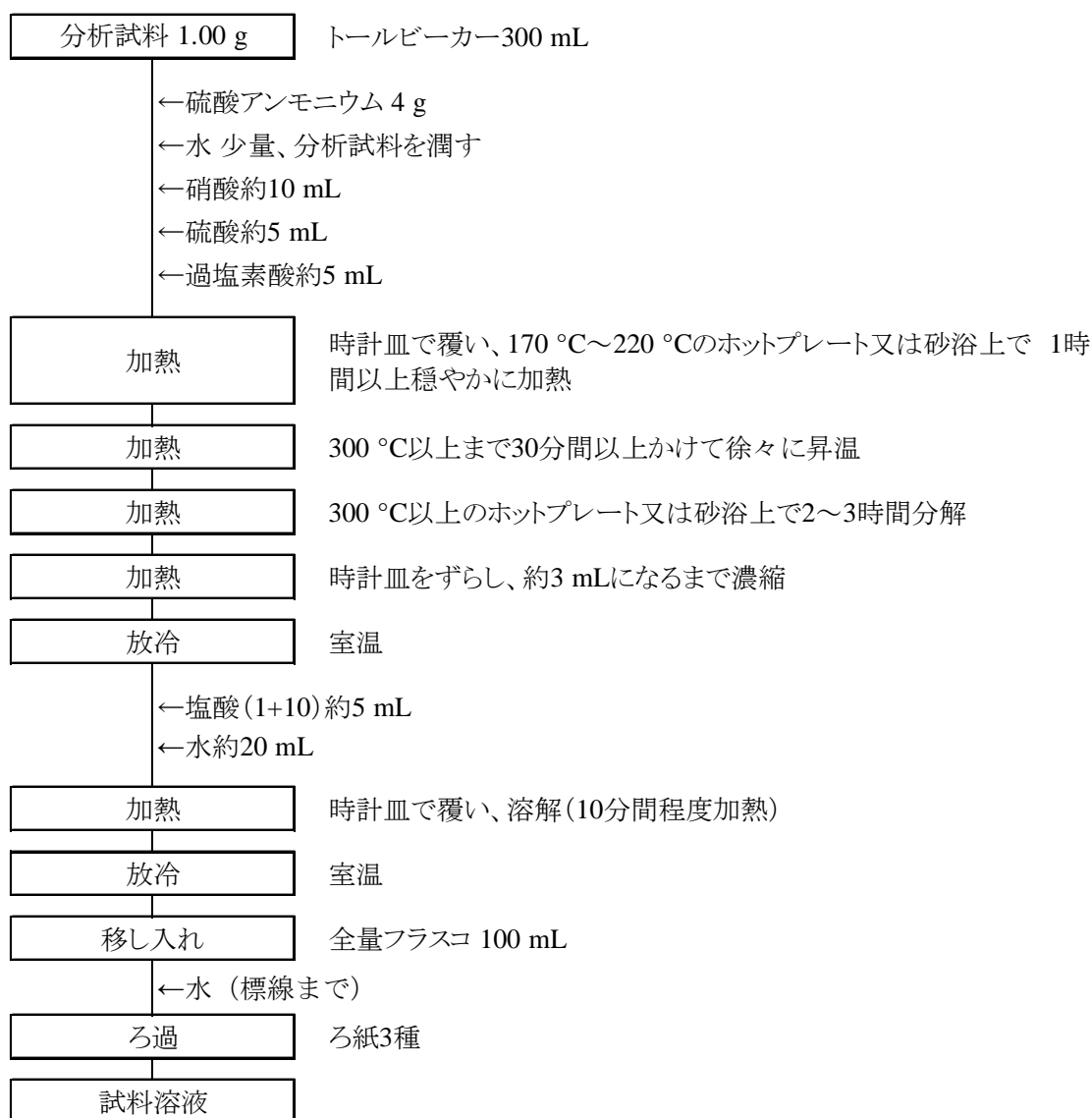


図1 熔融物、鉍さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

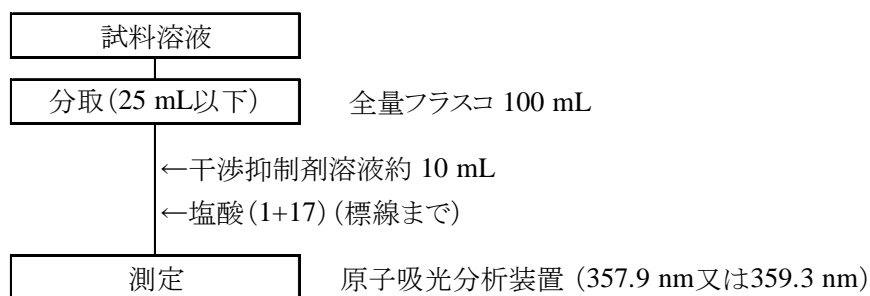


図2 熔融物、鉍さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)

5.5.c フレーム原子吸光法(有機物を含まない肥料)

(1) 概要

この試験法は有機物を含まない肥料(焼成汚泥肥料を含む)に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.5.c-2017 又は Cr.c-1 とする。

なお、熔融物、鉍さい等を主原料とする肥料については加熱中に突沸する場合がありますので注意し、突沸する肥料については 5.5.b を適用する。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- g) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- h) クロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)⁽¹⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- i) 検量線用クロム標準液(Cr 0.5 µg/mL～5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)又はクロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで h) 及び i) の操作で使用した塩酸(1+23)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン

② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

b) ホットプレート又は砂浴：ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(4) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上⁽⁵⁾にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽⁶⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽⁷⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁸⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽⁹⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)～h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 突沸の激しい場合、徐々に温度を上げる。

(6) 過塩素酸による炭化物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による炭化物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(7) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する炭化物を分解する。

(8) 突沸のおそれのない場合は、時計皿を外してもかまわない。

(9) 乾固させると **g)** の操作でクロムが溶解しきれずに低値となることがある。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.a の (4.1) と同様の操作である。

備考 3. (4.1) **b)** の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 4. 分析対象範囲が有機物を含まない肥料であることから、(4.1) **b)** の「一夜放置する」操作は実施しなくてもよい。

備考 5. (4.1) **g)** の操作では 10 分間程度の加熱を必要とする場合がある。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を少燃料のアセチレン—空気フレイム⁽¹¹⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液⁽¹²⁾25 mL を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで塩酸(1+17)を加える。
- 3) **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 空試験溶液を **1)～2)**及び **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

注(10) ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。

(11) アセチレン—酸化二窒素フレイムを用いることもできる。

(12) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液 10 mL 以下を全量フラスコ 100 mL にとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL 及び塩酸(1+17)約 67 mL を加え、標線まで水を加える。

備考 6. アセチレン—空気フレイムにおいて多燃料フレイムにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン—酸化二窒素フレイムではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 7. **c) 4)**の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 8. 真度の評価のため、肥料(27 点)を用いて本法の測定値(y_i : 52 mg/kg～4052 mg/kg)及び肥料分析法(1992 年版)の 5.8 クロム 5.8.2 原子吸光測光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.405 + 0.994x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度の評価のため、混合りん酸肥料、化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料各 1 点を用いて、日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。

また、焼成汚泥肥料を用い試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

この試験法の定量下限は、6 mg/kg 程度である。

表1 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)
混合りん酸肥料	5	3966	96	2.4	107	2.7
化成肥料	5	542	6	1.1	9	1.6
鉍さいけい酸質肥料	5	288	7	2.4	13	4.4

- 1) 2点併行試験を実施した試験日数
 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))
 3) 併行標準偏差

- 4) 併行相対標準偏差
 5) 中間標準偏差
 6) 中間相対標準偏差

表2 クロム試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
焼成汚泥肥料1	10	107	5.0	9.7
焼成汚泥肥料2	9	136	3.4	3.6
焼成汚泥肥料3	9	182	1.1	2.6
焼成汚泥肥料4	9	213	1.1	3.9
焼成汚泥肥料5	9	117	1.8	4.0

- 1) 解析に用いた試験室数
 2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

- 3) 併行相対標準偏差
 4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 顯谷久典, 竹葉佳己, 廣井利明: 焼成汚泥肥料中のクロム測定 —ひ素測定の分解法の適用—, 肥料研究報告, **4**, 23~29 (2011)
 2) 顯谷久典, 木村康晴, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のクロム測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **5**, 41~47 (2012)

(5) **クロム試験法フローシート** 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。ただし、突沸する肥料は適用範囲から除外する。

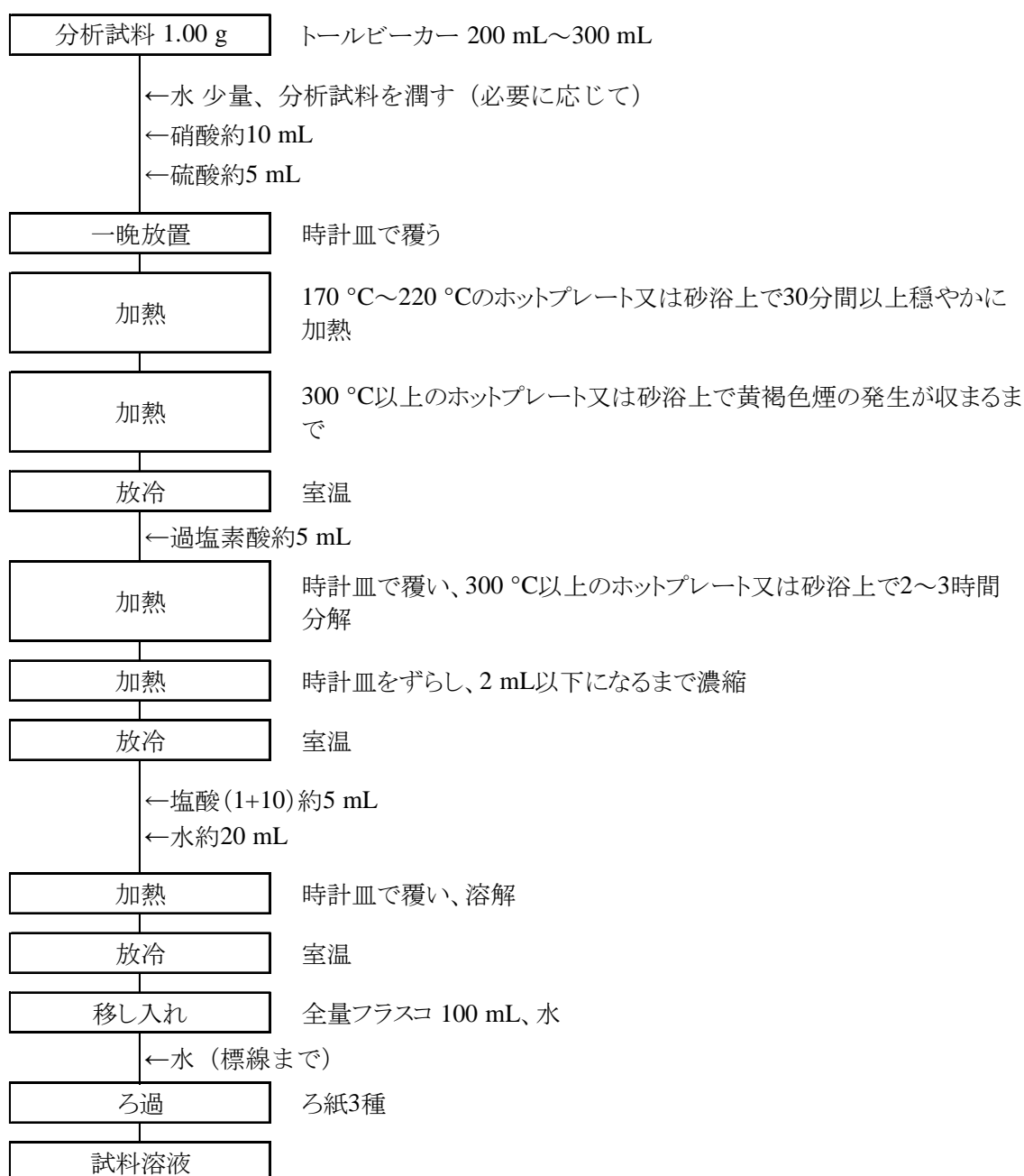


図1 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート (抽出操作)
(突沸する肥料は適用除外)

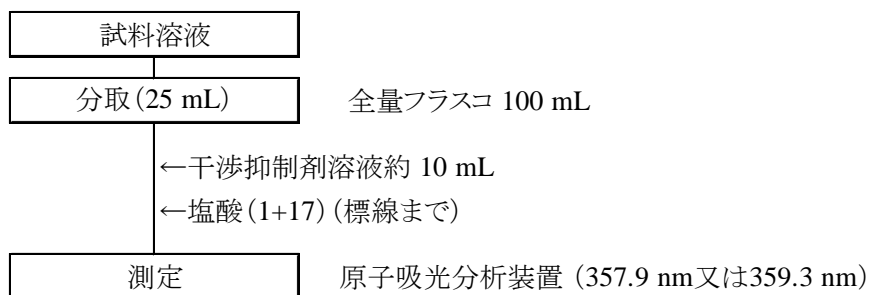


図2 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)
(突沸する肥料は適用除外)

5.5.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等(焼成汚泥肥料を除く)に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.d-2017 又は Cr.d-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、クロムによる発光を波長 205.552 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- e) クロム標準液(Cr 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、クロム標準液(Cr 2.5 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

- g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. (4.1) の操作は、5.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：205.552 nm

b) **検量線の作成及び試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) クロム標準液(2.5 µg/mL)2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 205.552 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したクロム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

備考 4. b)5) の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 5. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 6** を参照のこと。

備考 6. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 12.9 mg/kg～193 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y=1.74+0.971x$ であり、その相関係数(r)は 0.991 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.9 %～2.5 %である。

なお、この試験法の定量下限は 4 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用, 肥料研究報告-, **4**, 30~35 (2011)

(5) クロム試験法フローシート 肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

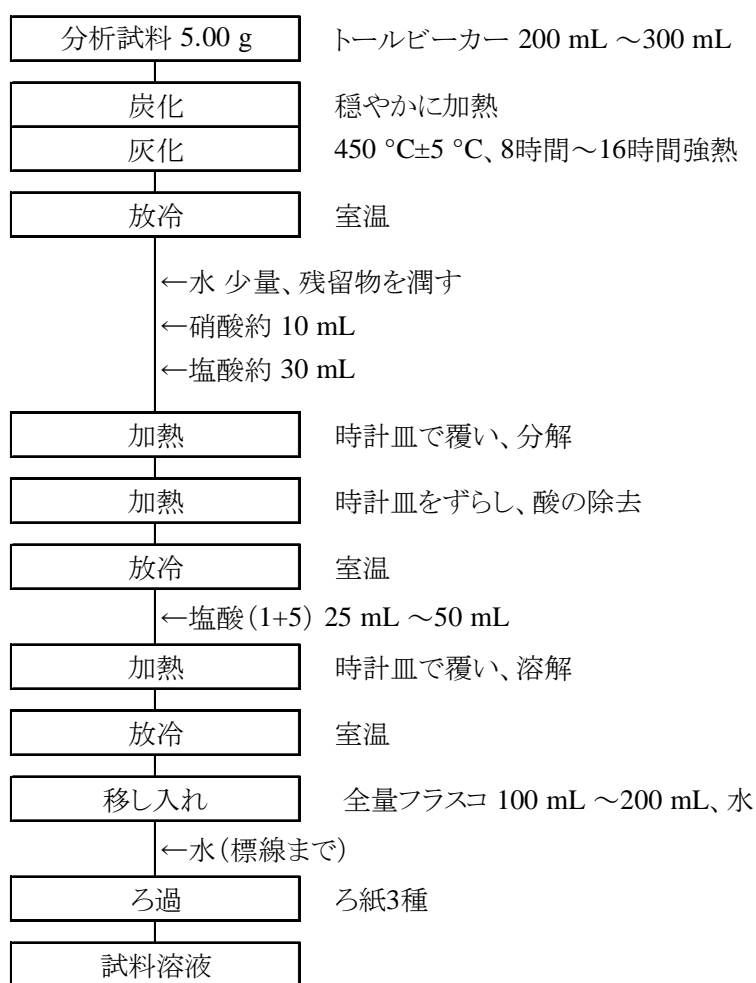


図1 汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

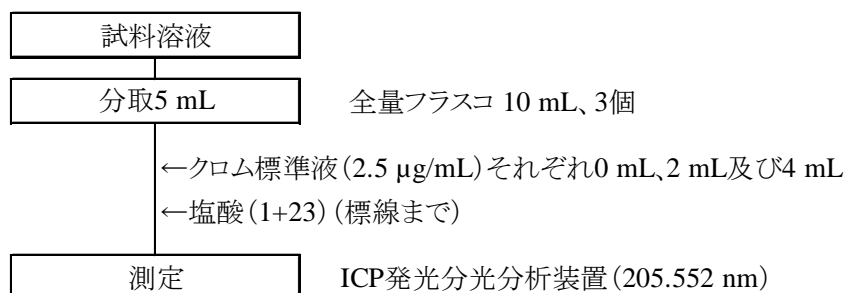


図2 汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート(測定操作)

5.5.e ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.e-2017 又は Cr.e-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、クロム及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- j) クロム標準液(Cr 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用クロム標準液(Cr 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 5 µg/mL)0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、クロムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

(4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。

(5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らすこととする。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^{\circ}\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^{\circ}\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

クロム: モニターイオン(m/z): 52, 53, 50

ロジウム: モニターイオン(m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(クロムとして 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のクロム(Cr)として 10 mg/kg~90 mg/kg、1 mg/kg~9 mg/kg 及び 0.2 mg/kg~0.4 mg/kg のクロム濃度レベルでの平均回収率は 92.4 %~108.8 %、94.3 %~115.4 % 及び 105.8 %~106.8 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 μg /kg 程度である。

表1 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)
汚泥発酵肥料1	5	14.3	0.6	4.0	0.7	4.7
汚泥発酵肥料2	5	3.47	0.20	5.8	0.02	0.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP - MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.2.c **備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) クロム試験法フローシート 液状汚泥肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

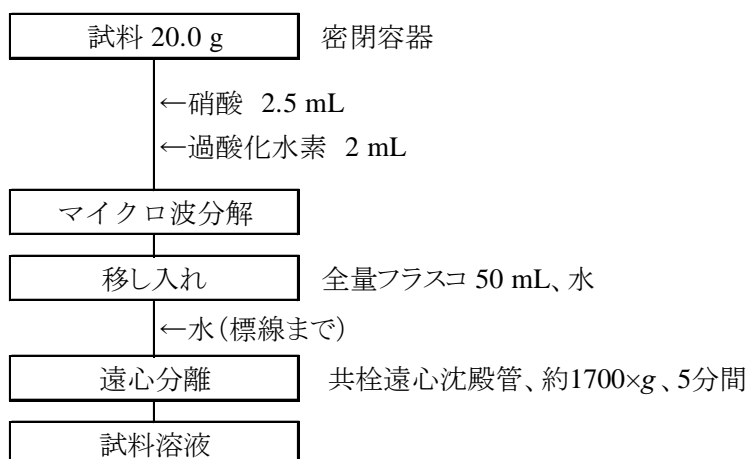


図1 液状汚泥肥料中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

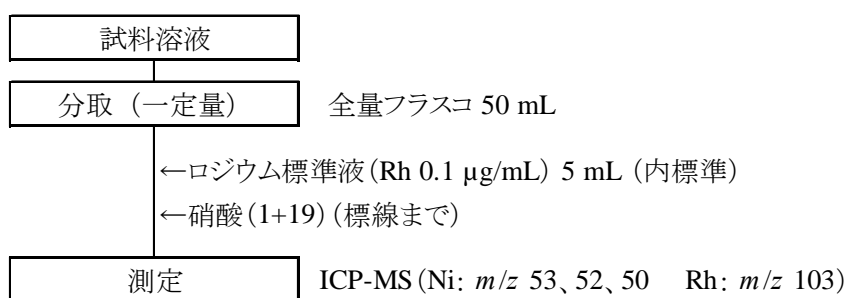


図2 液状汚泥肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)

5.5.f ICP 質量分析法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.f-2019 又は Cr.f-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、クロム及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) スカンジウム標準液(Sc 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなスカンジウム標準液(Sc 0.1 mg/mL)。
- f) スカンジウム標準液(Sc 10 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: スカンジウム標準液(Sc 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、スカンジウム標準液(Sc 10 µg/mL)を調製する。
- g) スカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: スカンジウム標準液(Sc 10 µg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、スカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)を調製する。
- h) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- i) クロム標準液(Cr 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、クロム標準液(Cr 1 µg/mL)を調製する。
- j) 検量線用クロム標準液(Cr 10 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 1 µg/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用クロム標準液(Cr 1 ng/mL~10 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 100 ng/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽²⁾⁽³⁾: f)、g)、i)、j)及びk)の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、クロムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のスカンジウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなスカンジウム標準液(Sc 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、j)、k)及びl)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のスカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検

出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ICP 質量分析計** JIS K 0133 に規定する誘導結合プラズマ質量分析計。

1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス。

b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ、次の要件を満たすもの。

1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.20 g をはかりとり、密閉容器に入れる。

b) 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁴⁾。

d) $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度で 10 分以上加圧・強熱⁽⁴⁾して分解する⁽⁵⁾。

e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁶⁾ 100 mL に移し入れる。

f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 50 mL にとる。

g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min (150°C) → 10 min (150°C) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(5) 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、(4.1) c) ~ d) の操作を繰り返す。

(6) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(7) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 5. (4.1) の操作は、5.3.d の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP

質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

クロム：質量/電荷数(m/z): 52

スカンジウム：質量/電荷数(m/z): 45

コリジョンセル：KED(運動エネルギー弁別)モード

b) **検量線の作成**

1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液をスカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁸⁾、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数におけるイオンカウント数の比を読み取る。

2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液 5 mL を全量フラスコ⁽⁶⁾ 50 mL にとり、水 5 mL を加え、標線まで硝酸(1+19)を加える⁽⁹⁾。

2) b)1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。

3) 空試験溶液を1)~2)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。

4) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

注(8) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の1/10容量の内標準液を同時に導入する。

(9) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を硝酸(1+19)で希釈する。

備考 6. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、c) 1)及びc)3)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の1/10容量のスカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)を加える。

備考 7. c)3)の補正方法に換え、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 8. 真度評価のため、汚泥肥料(17点)を用いてICP質量分析法の測定値(y_i : 4.43 mg/kg~504 mg/kg)及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=3.34+0.98x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。

精度評価のため、汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、5 mg/kg 程度である。

表1 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ³⁾	RSD_r ⁴⁾	$s_{I(T)}$ ⁵⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾
	日数(T) ¹⁾	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
し尿汚泥肥料1	5	16.8	0.6	3.6	0.8	4.5
し尿汚泥肥料2	5	451	5	1.1	12	2.7

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 9. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、**5.3.d 備考 9**を参照のこと。

備考 10. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中有害成分の測定, 肥料研究報告, 12, 52~68 (2019)

(5) **クロム試験法フローシート** 固形汚泥肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

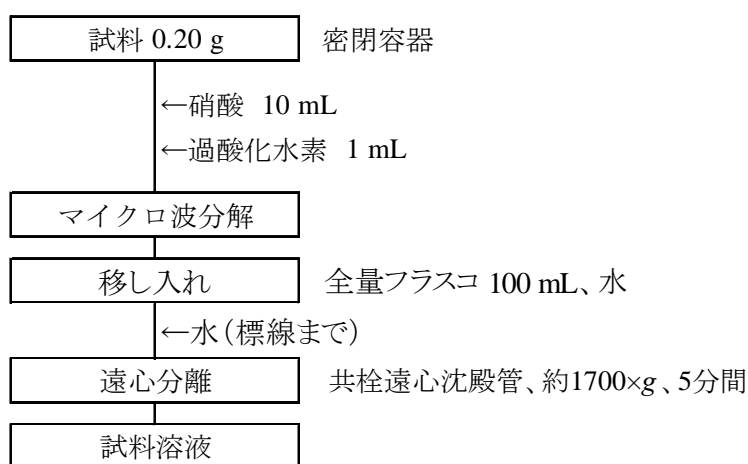


図1 固形汚泥肥料中のクロム試験法フローシート (抽出操作)

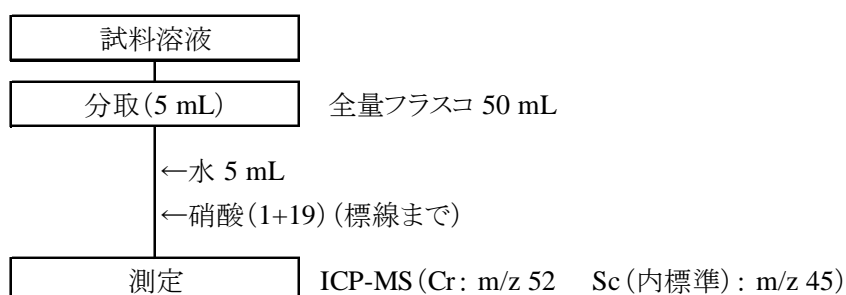


図2 固形汚泥肥料中のクロム試験法フローシート (測定操作)

5.6 鉛

5.6.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.6.a-2017 又は Pb.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸－塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、鉛による原子吸光を波長 217.0 nm 又は 283.3 nm で測定し、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- e) 検量線用鉛標準液(Pb 0.5 µg/mL～5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 鉛中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5) 約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1) b)～c) の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、5.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：217.0 nm 又は 283.3 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 217.0 nm 又は 283.3 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液の鉛濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液⁽⁷⁾を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

注(7) 試料溶液中の鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. c) 2) の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5 点)を用いて回収試験を実施した結果、100 mg/kg 及び 10

mg/kg の濃度レベルでの回収率は 99.1 %～100.6 %及び 97.5 %～99.6 %であった。
 また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。
 なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 鉛試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	10	25.2	4.6	3.9
下水汚泥肥料b	11	29.4	3.7	4.3
汚泥発酵肥料a	10	18.6	3.2	5.0
汚泥発酵肥料b	10	22.2	1.8	7.0
汚泥発酵肥料c	11	86.8	1.3	4.0

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数} (2)$)

3) 併行相対標準偏差

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

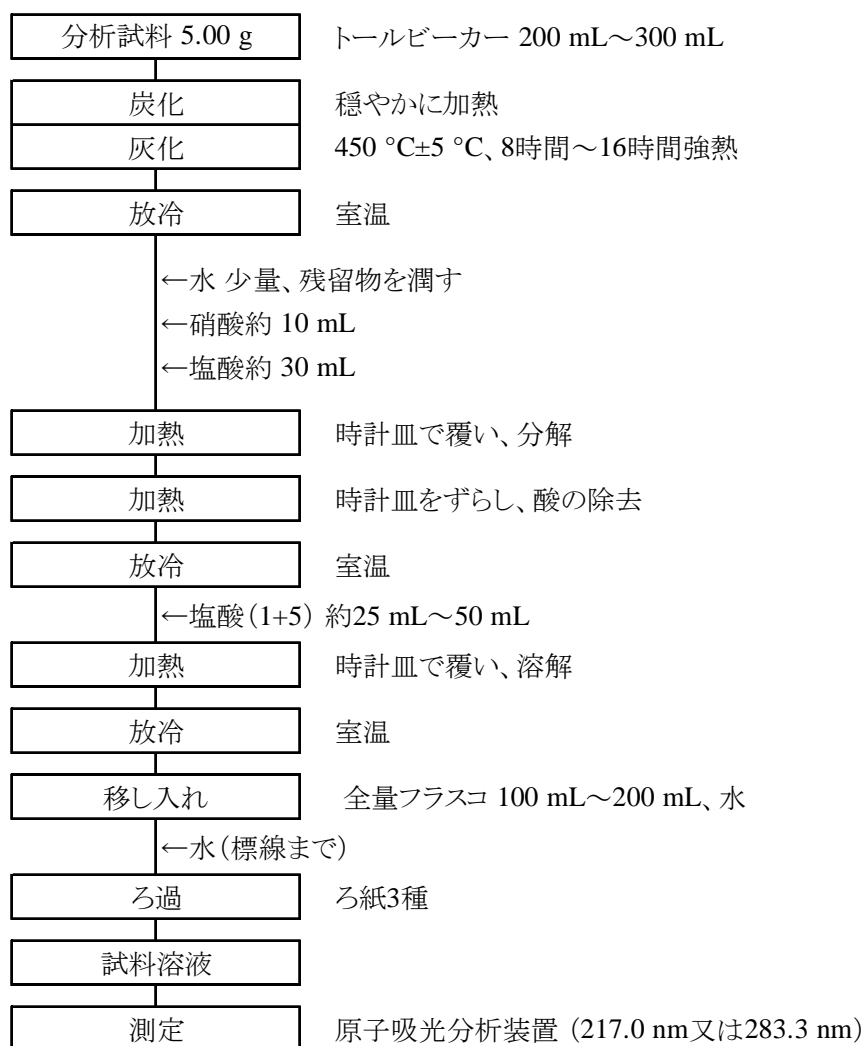


図 肥料中の鉛試験法フローシート

5.6.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.6.b-2017 又は Pb.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、鉛による発光を波長 220.351 nm で測定し、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- e) 鉛標準液(Pb 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、鉛標準液(Pb 2.5 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL~50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して

溶かす。

- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)～c) の操作を実施しない。

備考 4. (4.1) の操作は、5.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：220.351 nm

b) **検量線の作成及び試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) 鉛標準液(2.5 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 220.351 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した鉛濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

備考 5. c)5) の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 1.1 mg/kg～69.0 mg/kg) 及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.31 + 1.045x$ であり、その相関係数(r)は 0.993 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.9%～3.3%である。

なお、この試験法の定量下限は 5 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用, 肥料研究報告-, 4, 30~35 (2011)

(5) 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

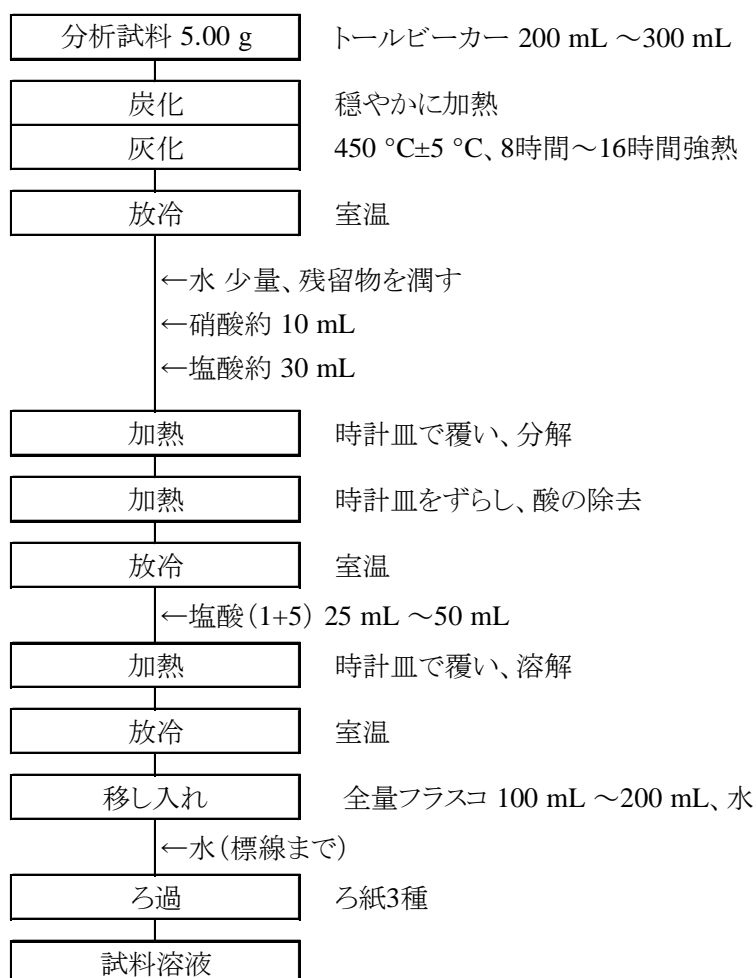


図1 汚泥肥料等中の鉛試験法フローシート(抽出操作)

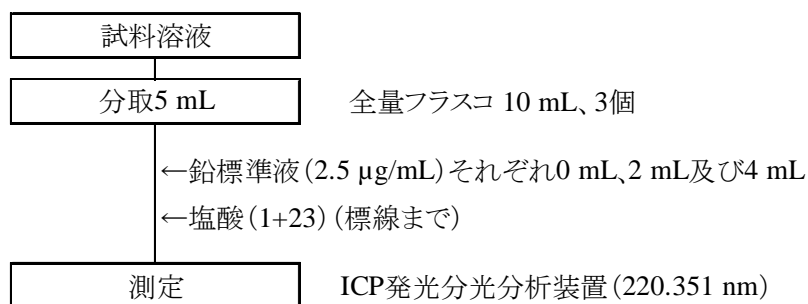


図2 汚泥肥料等中の鉛試験法フローシート(測定操作)

5.6.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.6.c-2017 又は Pb.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、鉛及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) レニウム標準液(Re 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- f) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- h) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな原子吸光用の鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- j) 鉛標準液(Pb 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用鉛標準液(Pb 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、鉛を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) ひ素、カドミウム、ニッケル又はクロムを同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

鉛: モニターイオン(m/z): 208、206、207

レニウム: モニターイオン(m/z): 187

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(鉛として 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中の鉛(Pb)として 10 mg/kg~20 mg/kg、1 mg/kg~5 mg/kg、0.2 mg/kg~0.7 mg/kg 及び 0.04 mg/kg~0.07 mg/kg の鉛濃度レベルでの平均回収率は 91.2 %~103.1 %、85.0 %~113.9 %、93.2 %~108.1 %及び 106.1 %~109.8 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 4 μg /kg 程度である。

表1 鉛の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ³⁾	RSD_r ⁴⁾	$s_{I(T)}$ ⁵⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾
	日数(T) ¹⁾	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
汚泥発酵肥料1	5	2.80	0.09	3.1	0.27	9.7
汚泥発酵肥料2	5	0.740	0.014	1.9	0.020	2.7

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T) \times 併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.2.c 備考 5 を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) 鉛試験法フローシート 液状汚泥肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

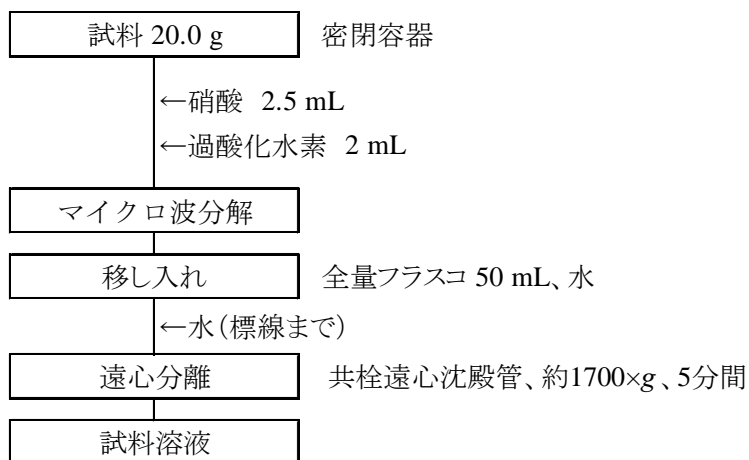


図1 液状汚泥肥料中の鉛試験法フローシート(抽出操作)

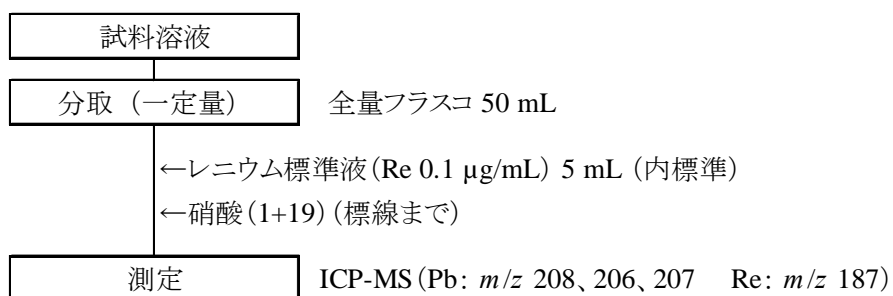


図2 液状汚泥肥料中の鉛試験法フローシート(測定操作)

5.6.d ICP 質量分析法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.6.d-2019 又は Pb.d-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、鉛及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) タリウム標準液(Tl 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなタリウム標準液(Tl 0.1 mg/mL)。
- f) タリウム標準液(Tl 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: タリウム標準液(Tl 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、タリウム標準液(Tl 1 µg/mL)を調製する。
- g) タリウム標準液(Tl 10 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: タリウム標準液(Tl 1 µg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、タリウム標準液(Tl 10 ng/mL)を調製する。
- h) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- i) 鉛標準液(Pb 0.2 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、鉛標準液(Pb 0.2 µg/mL)を調製する。
- j) 検量線用鉛標準液(Pb 2 ng/mL~20 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 0.2 µg/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用鉛標準液(Pb 0.2 ng/mL~2 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 20 ng/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽²⁾⁽³⁾: f)、g)、i)、j)及びk)の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、鉛を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のタリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなタリウム標準液(Tl 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、j)、k)及び l)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のタリウム標準液(Tl 10 ng/mL)を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるよ

うに適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ICP 質量分析計** JIS K 0133 に規定する誘導結合プラズマ質量分析計。

1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 % 以上のアルゴンガス。

b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ、次の要件を満たすもの。

1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.20 g をはかりとり、密閉容器に入れる。

b) 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁴⁾。

d) $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度で 10 分以上加圧・強熱⁽⁴⁾して分解する⁽⁵⁾。

e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁶⁾ 100 mL に移し入れる。

f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 50 mL にとる。

g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min (150°C) → 10 min (150°C) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(5) 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、(4.1) c) ~ d) の操作を繰り返す。

(6) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(7) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 5. (4.1) の操作は、5.3.d の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

鉛:質量/電荷数(m/z): 208

タリウム:質量/電荷数(m/z): 205

コリジョンセル: KED(運動エネルギー弁別)モード

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液をタリウム標準液(Tl 10 ng/mL)と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁸⁾、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数におけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL を全量フラスコ⁽⁶⁾ 50 mL にとり、水 5 mL を加え、標線まで硝酸(1+19)を加える⁽⁹⁾。
- 2) b)1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 3) 空試験溶液を 1) ~2)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 4) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

注(8) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/10 容量の内標準液を同時に導入する。

(9) 試料溶液中の鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を硝酸(1+19)で希釈する。

備考 6. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、c)

1) 及び c)3)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のタリウム標準液(Tl 10 ng/mL)を加える。

備考 7. c)3)の補正方法に換え、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 8. 汚泥肥料(17点)を用いて ICP 質量分析法の測定値(y_i : 2.00 mg/kg~101 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.73 + 0.98x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。

汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、1 mg/kg 程度である。

表1 鉛の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	s_r ³⁾ (mg/kg)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{1(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg)	$RSD_{1(T)}$ ⁶⁾ (%)
し尿汚泥肥料1	5	12.0	0.7	6.1	0.7	5.7
し尿汚泥肥料2	5	100	2	1.8	3	2.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 9. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.3.d 備考 9 を参照のこと。

備考 10. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中有害成分の測定, 肥料研究報告, 12, 52~68 (2019)
- 鉛試験法フローシート** 固形汚泥肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

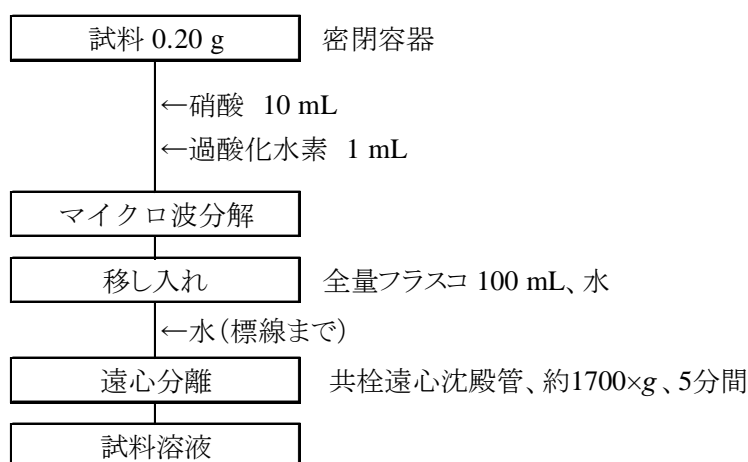


図1 固形汚泥肥料中の鉛試験法フローシート (抽出操作)

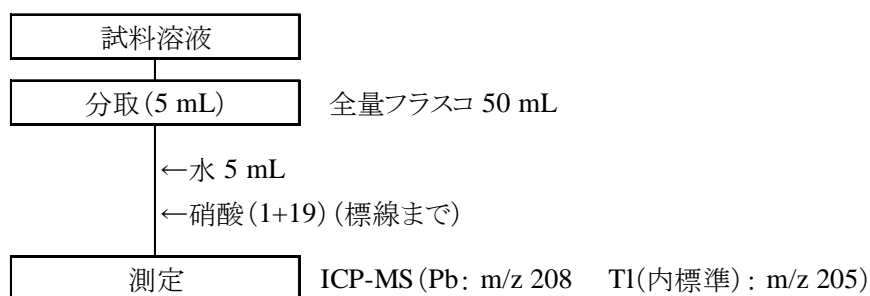


図2 固形汚泥肥料中の鉛試験法フローシート (測定操作)

5.7 スルファミン酸(アミド硫酸)

5.7.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は硫酸アンモニウムに適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.7.a-2017 又は AS-acid.a-1 とする。

分析試料に水を加えてスルファミン酸を抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)又は高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、イオン交換カラムで分離し、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、スルファミン酸及び硫青酸化物(チオシアン酸アンモニウム)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) フタル酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- c) *p*-ヒドロキシ安息香酸: 純度 95 % (質量分率) 以上の試薬。
- d) 1-オクタンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- e) 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- f) ほう酸: JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) 溶離液⁽¹⁾⁽²⁾: フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を全量フラスコ 1000 mL にはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- h) スルファミン酸標準液(1000 mg/L)⁽¹⁾: 容量分析用標準物質 アミド硫酸(HOSO₂NH₂: シリカゲルデシケーター中で 48 時間乾燥したもの) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) スルファミン酸標準液(10 mg/L)⁽¹⁾: 使用時に、スルファミン酸標準液(1000 mg/L) 2.5 mL を全量フラスコ 250 mL にとり、標線まで水を加える。
- j) 検量線用スルファミン酸標準液(0.3 mg/L~3 mg/L): 使用時にスルファミン酸標準液(10 mg/L)の 3 mL ~30 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフ又は JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm の第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルを充てんしたもの⁽³⁾。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 55 °C~60 °C で調節できるもの。

- 3) **検出部**: 電気伝導度検出器。
- b) **メンブレンフィルター**: 孔径 0.5 μm 以下、親水性 PTFE 製

注(3) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。
- c) 溶解液の一定量を取り、水で正確に 12.5 倍希釈する。
- d) メンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0127 又は JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム**: 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルカラム(内径 4 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm)
- 2) **カラム槽温度**: 58 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**: (2)g)により調製したもの。
- 4) **流量**: 1 mL/min
- 5) **注入量**: 20 μL
- 6) **検出器**: 電気伝導度検出器

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20 μL をイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

備考 1. 試料溶液の測定において、マトリックスの影響によりピーク高さでの濃度算出では回収率が低下する可能性がある。このため、ピーク面積を用いて検量線を作成すること。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 20 μL を b)1)と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線よりスルファミン酸量を求め、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を算出する。

備考 2. 検量線の作成と同様に、試料溶液中のマトリックスの影響を防止するため、ピーク面積から濃度を算出すること。

備考 3. 溶離液にイオンペア試薬を使用しているため、ベースライン安定化のために時間を要するので注意

すること。測定開始前に、約 120 分程度の安定化時間をとるとよい。

備考 4. 本試験法ではスルファミン酸及び硫青酸化物(チオシアン酸アンモニウム)の同時測定が可能である。その場合は、スルファミン酸標準液(1000 mg/L)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(10 mg/L)を調製し、(2) i) のスルファミン酸標準液(10 mg/L)に変えて使用する。以下、(4.2) b) と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア(3 銘柄)の回収試験の結果は、0.25 % (質量分率)及び 0.075 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 99.4 %～103.5 %及び 94.4 %～100.8 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.04 % (質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, **5**, 1~23 (2012)

(5) **試験法フローシート** 硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法のフローシートを次に示す。

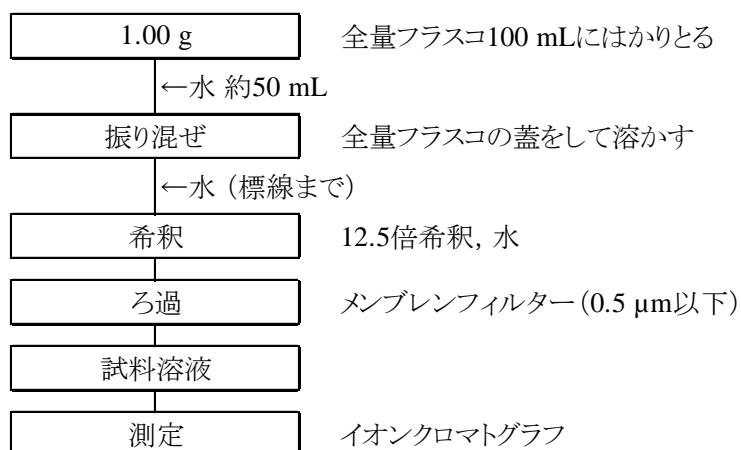
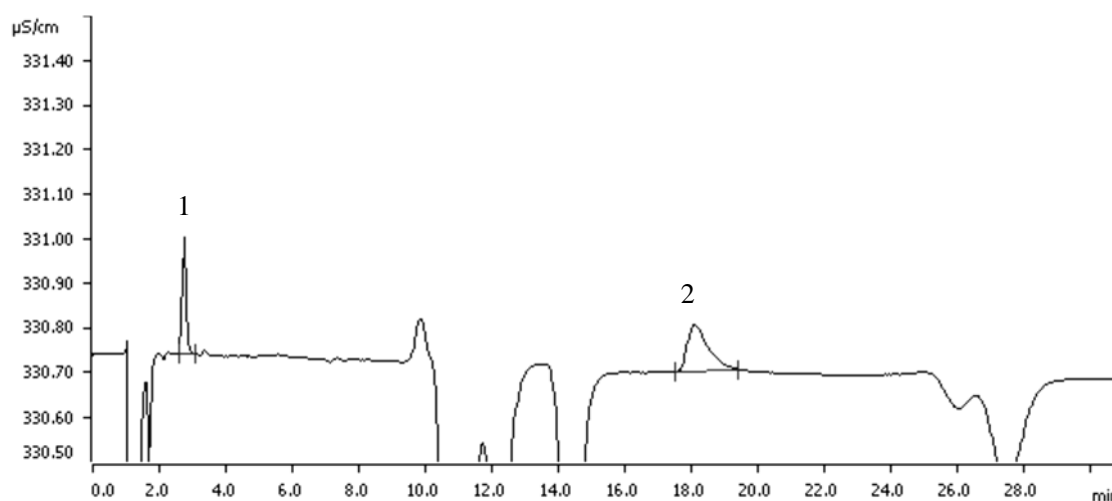
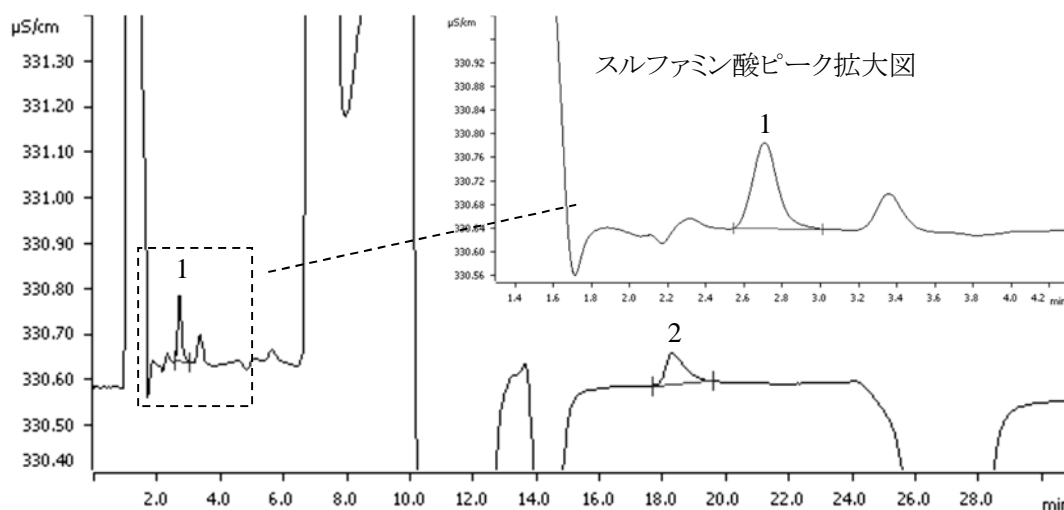


図 硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法フローシート

参考 検量線用標準液及び試料溶液(硫酸アンモニア)のスルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液(スルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 60 ng 相当量(3 mg/L, 20 μL))



(B) 試料溶液(硫酸アンモニア中にスルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 0.25 % (質量分率) (2500 μg/g) 相当量添加)

参考図 スルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム
(ピーク: 1.スルファミン酸、2.チオシアン酸アンモニウム)

IC の測定条件

カラム: Shodex IC NI-424(内径 4.6 mm,長さ 100 mm, 粒径 5μm)

その他の条件は(4.2 a)の測定条件の例示のとおり

5.7.b 高速液体クロマトグラフ質量分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.7.b-2017 又は AS-acid.b-1 とする。

分析試料に水を加えてスルファミン酸を抽出し、高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)に導入して架橋型ジオールを化学結合したシリカゲルカラムで分離し、選択イオン検出(SIM)法で測定し、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) **水:** JIS K 0557 に規定する A3 の水。ただし、LC-MS に導入する溶離液については A4 の水又は同等の品質のものを使用する。
- b) **アセトニトリル:** LC-MS 用試薬又は同等の品質のもの。
- c) **ギ酸:** LC-MS 用試薬又は同等の品質のもの。
- d) **ギ酸アンモニウム緩衝液(pH 3.2):** 純度 95 % (質量分率) 以上のギ酸アンモニウム 3.153 g を水に溶かして 500 mL とし、ギ酸で pH 3.2 に調整する。
- e) **スルファミン酸標準液(1 mg/mL):** JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質アミド硫酸 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- f) **スルファミン酸標準液(10 µg/mL)⁽¹⁾:** 使用時に、標準液(1 mg/mL) 2.5 mL を全量フラスコ 250 mL にとり、標線まで水を加える。
- g) **スルファミン酸標準液(200 ng/mL)⁽¹⁾:** 使用時に、標準液(10 µg/mL) 5 mL を全量フラスコ 250 mL にとり、標線まで水を加える。
- h) **検量線用スルファミン酸標準液(10~600 ng/mL):** 使用時にスルファミン酸標準液(10 µg/mL)を 2.5 mL ~6 mL を 100mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。同様に、スルファミン酸標準液(200 ng/mL)の 5 mL~50 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注 (1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計:** JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフ質量分析計で次の要件を満たすもの。
 - 1) 高速液体クロマトグラフ:
 - ① カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - ② カラム: 内径 2 mm~3 mm、長さ 100 mm~150 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm の架橋型ジオールを化学結合したシリカゲル又はポリヒドロキシメタクリレートを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。
 - 2) 質量分析計:
 - ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法
 - ② イオン検出方式: 選択イオン検出(SIM)法
- b) **マグネチックスターラー**

- c) **遠心分離機**: $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。
- d) **高速遠心分離機**: $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で遠心分離可能なもの。

備考 1. LC-MS に代えて高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS)を用いることができる。この場合、(4.3)a)高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件(シングルマスモード)を参考にして設定し、b)の操作により検量線を作成できることを事前に確認すること。

備考 2. カラムは LUNA HILIC、Shodex ODP2 HP-2D 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽²⁾、上澄み液を抽出液とする。

注 (2) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 3. (4.1.1)c) 及び d) の操作に代えて、ろ紙 3 種を用いてろ過し、ろ液を抽出液としてもよい。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え、抽出液とする。

(4.2) **希釈** 抽出液の希釈は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 2 mL を全量フラスコ 200 mL にとる。
- b) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽³⁾ 1.5 mL にとる。
- c) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁴⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (3) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(4) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10000 \times g$ 程度となる。

備考 4. (4.2)b) 及び c) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

- a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) 高速液体クロマトグラフ:

- ① カラム: 架橋型ジオールを化学結合したシリカゲルカラム又はポリヒドロキシメタクリレート(内径 2 mm ~3 mm、長さ 100 mm~150 mm、粒径 5 μ m)
- ② 流量: 0.2 mL/min
- ③ 溶離液: ぎ酸アンモニウム緩衝液-アセトニトリル(1+9)
- ④ カラム恒温槽: 40 $^{\circ}$ C
- ⑤ 注入量: 1 μ L
- ⑥ 測定時間: 20 分

2) 質量分析計:

- ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン(ESI)法
- ② モード: ネガティブ
- ③ キャピラリー電圧: -3.5 kv
- ④ イオン源温度: 300 $^{\circ}$ C
- ⑤ ネブライザガス流量: 1.5 L/min
- ⑥ デソルベーション温度: 250 $^{\circ}$ C
- ⑦ モニターイオン: m/z 95.9

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 1 μ L を高速液体クロマトグラフ質量分析計に注入し、モニターイオン(m/z)のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液のスルファミン酸濃度とモニターイオンのピーク面積との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 1 μ L を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線からスルファミン酸量を求め、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄, 副産窒素肥料 1 銘柄, 副産複合肥料 1 銘柄, 化成肥料 1 銘柄, 液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/5~4 倍相当量のスルファミン酸を添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.1 % (質量分率)、0.025 % (質量分率) 及び 0.005 % (質量分率) の添加レベルで平均回収率が 97.6 %~104.2 %、95.2 %~107.0 % 及び 96.4 %~111.2 % あった。

精度の評価のため、硫酸アンモニア、副産窒素肥料及び化成肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。なお、スルファミン酸濃度 0.0116 % (質量分率) では満足する室間再現精度が得られなかったが、スルファミン酸濃度 0.0386 % (質量分率)~0.401 % (質量分率) の範囲で十分な室間再現精度が得られた。

表1 スルファミン酸の日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
硫酸アンモニア	5	0.0974	0.0011	1.1	0.0027	2.7
副産窒素肥料	5	0.0656	0.0014	2.1	0.0017	2.6
化成肥料	5	0.00510	0.00012	2.4	0.00029	5.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 スルファミン酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
硫酸アンモニア	9	0.203	0.021	10.4	0.024	11.9
副産窒素肥料	9	0.401	0.030	7.5	0.035	8.8
化成肥料	7	0.0957	0.0043	4.5	0.0043	4.5
副産複合肥料	9	0.0166	0.0028	16.8	0.0048	29.1
液状複合肥料1	9	0.0381	0.0022	5.8	0.0049	12.8
液状複合肥料2	9	0.243	0.011	4.5	0.018	7.6

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 伊藤浩平, 藤田真理子, 橋本良美, 白井裕治: 液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)による肥料中のスルファミン酸の測定, 肥料研究報告, **8**, 38~49 (2015)
- 2) 野崎友春: 液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)法による肥料中のスルファミン酸の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **9**, 69~76 (2015)
- 3) 小塚健志, 伊藤浩平, 中村信仁, 白井裕治: 液体クロマトグラフ質量分析(LC-MS)法による肥料中のスルファミン酸の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **11**, 47~53 (2018)

(5) 試験法フローシート 肥料中のスルファミン酸試験法のフローシートを次に示す。

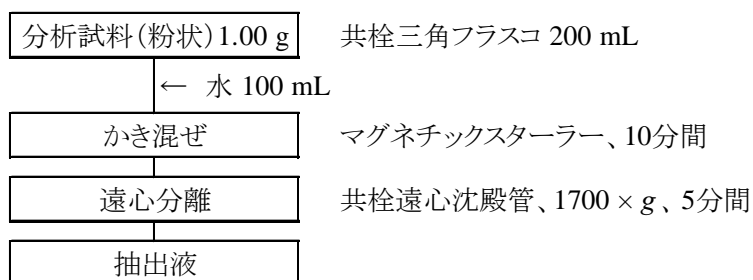


図1-1 肥料中のスルファミン酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

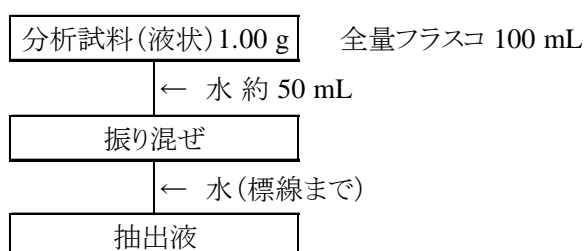


図1-2 肥料中のスルファミン酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

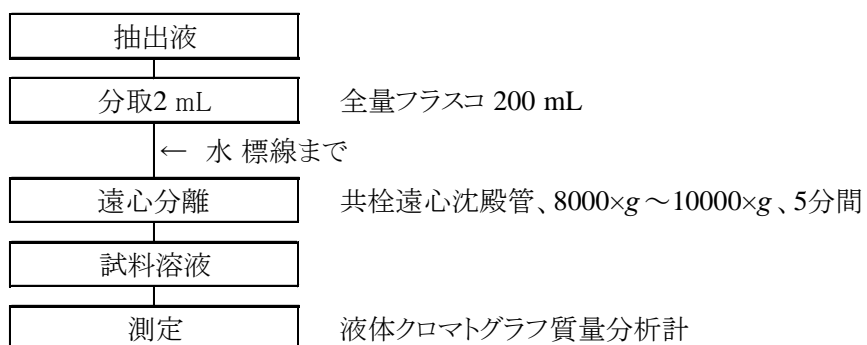
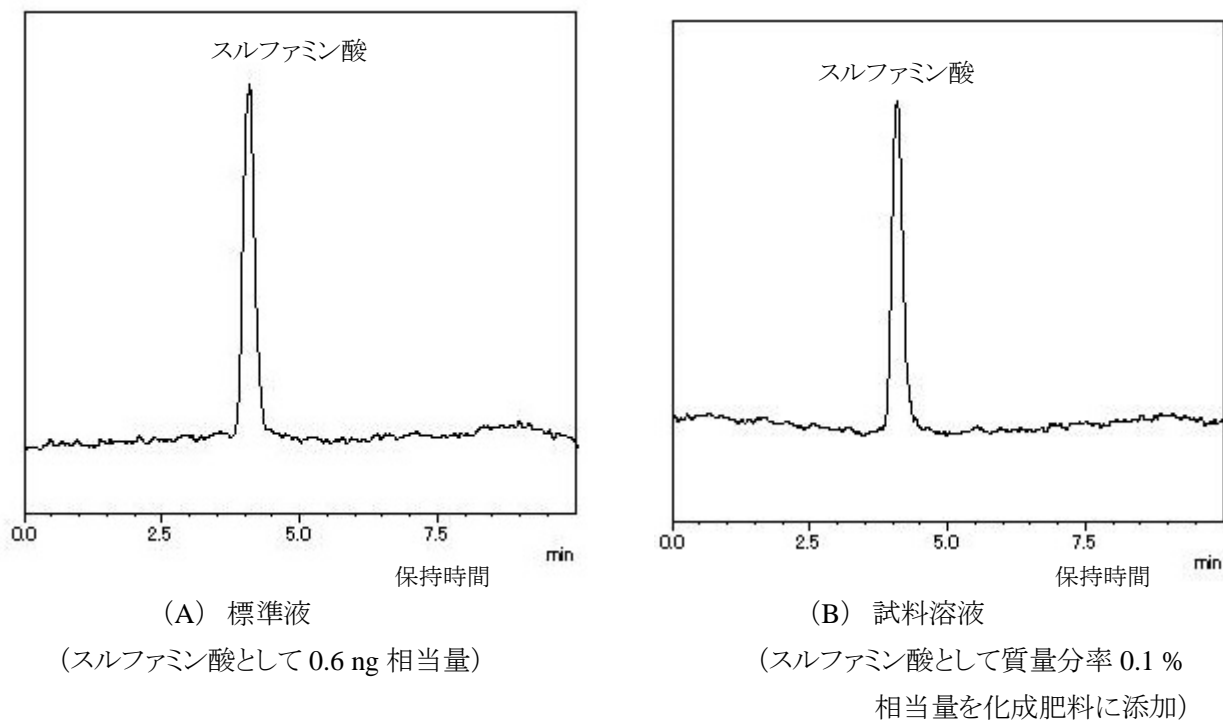


図2 肥料中のスルファミン酸試験法フローシート(希釈及び測定操作)

参考 スルファミン酸の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図 スルファミン酸のクロマトグラム

LC-MS の測定条件

カラム: LUNA HILIC (内径 2.0 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm)

その他の条件は(4.3) a) LC-MS 測定条件の例示のとおり

5.8 チオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)

5.8.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は硫酸アンモニウムに適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.8.a-2017 又は SCN.a-1 とする。

分析試料に水を加えてチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)又は高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、イオン交換カラムで分離し、チオシアン酸を電気伝導度検出器で測定し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、スルファミン酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) フタル酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- c) *p*-ヒドロキシ安息香酸: 純度 95 % (質量分率) 以上の試薬。
- d) 1-オクタンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- e) 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- f) ほう酸: JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) 溶離液⁽¹⁾⁽²⁾: フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を全量フラスコ 1000 mL にはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 µm 以下)でろ過する。
- h) チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L)⁽¹⁾: JIS K 9000 に規定するチオシアン酸アンモニウム⁽³⁾ 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) チオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)⁽¹⁾: 使用時に、チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- j) 検量線用チオシアン酸アンモニウム標準液(0.3 mg/L~3 mg/L): 使用時にチオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)の 3 mL~30 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

(3) 潮解性があるのでデシケーター中で保存することを推奨する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフ又は JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm の第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルを充てんしたもの⁽⁴⁾。

- 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 55 °C~60 °C で調節できるもの。
- 3) **検出部**: 電気伝導度検出器。
- b) **メンブレンフィルター**: 孔径 0.5 µm 以下、親水性 PTFE 製

注(4) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。
- c) 溶解液の一定量を取り、水で正確に 12.5 倍希釈する。
- d) メンブレンフィルター(孔径 0.5 µm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0127 又は JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム**: 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルカラム(内径 4 mm、長さ 100 mm、粒径 5 µm)
- 2) **カラム槽温度**: 58 °C
- 3) **溶離液**: (2)g)により調製したもの。
- 4) **流量**: 1 mL/min
- 5) **注入量**: 20 µL
- 6) **検出器**: 電気伝導度検出器

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20 µL をイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

備考 1. 試料溶液の測定において、マトリックスの影響によりピーク高さでの濃度算出では回収率が低下する可能性がある。このため、ピーク面積を用いて検量線を作成すること。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 20 µL を b) 1)と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線よりチオシアン酸アンモニウム量を求め、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を算出する。

備考 2. 検量線の作成と同様に、試料溶液中のマトリックスの影響を防止するため、ピーク面積から濃度を算

出すること。

備考 3. 溶離液にイオンペア試薬を使用しているため、ベースライン安定化のために時間を要するので注意すること。測定開始前に、約 120 分程度の安定化時間をとるとよい。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)及びスルファミン酸の同時測定が可能である。その場合は、スルファミン酸標準液(1000 mg/L)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(10 mg/L)⁽¹⁾を調製し、(2) i)のチオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)に変えて使用する。以下、(4.2) b)と同様に操作し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア(3 銘柄)の回収試験の結果は、0.25 % (質量分率)及び 0.075 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 101.8 %～103.7 %及び 93.9 %～97.4 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.04 % (質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, 5, 1~23 (2012)

- (5) **試験法フローシート** 硫酸アンモニア中のチオシアン酸アンモニウム試験法のフローシートを次に示す。

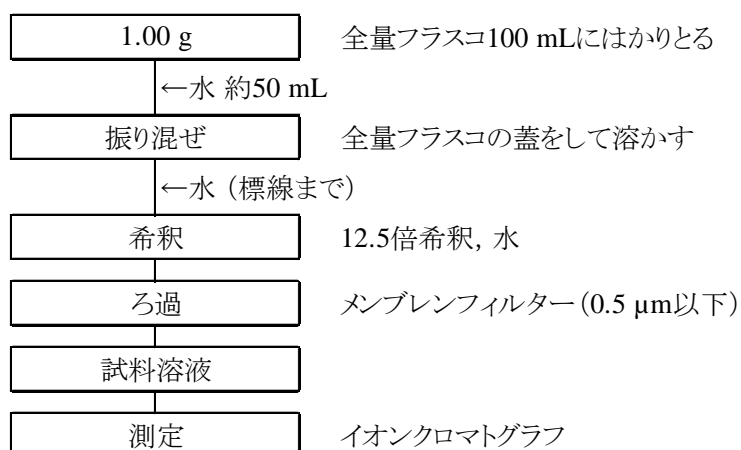
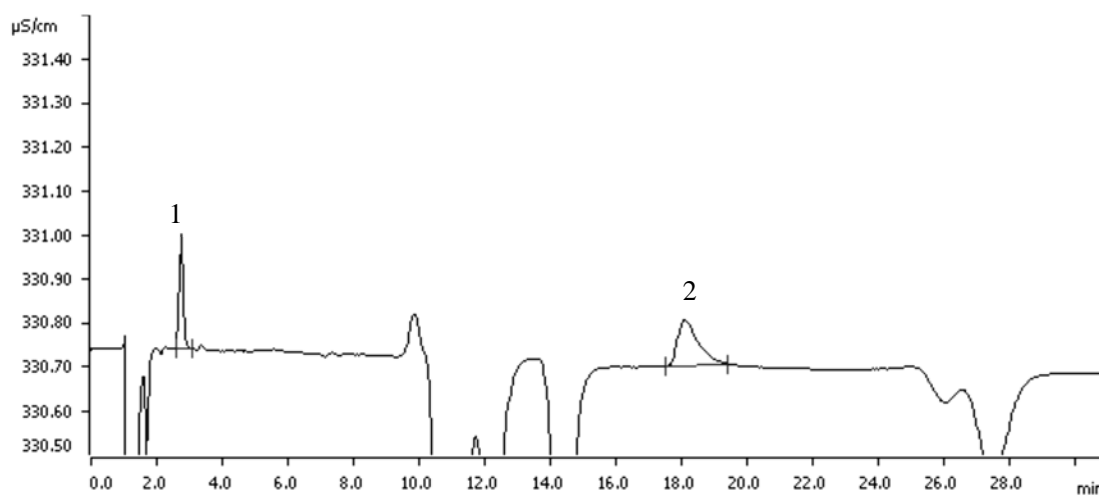
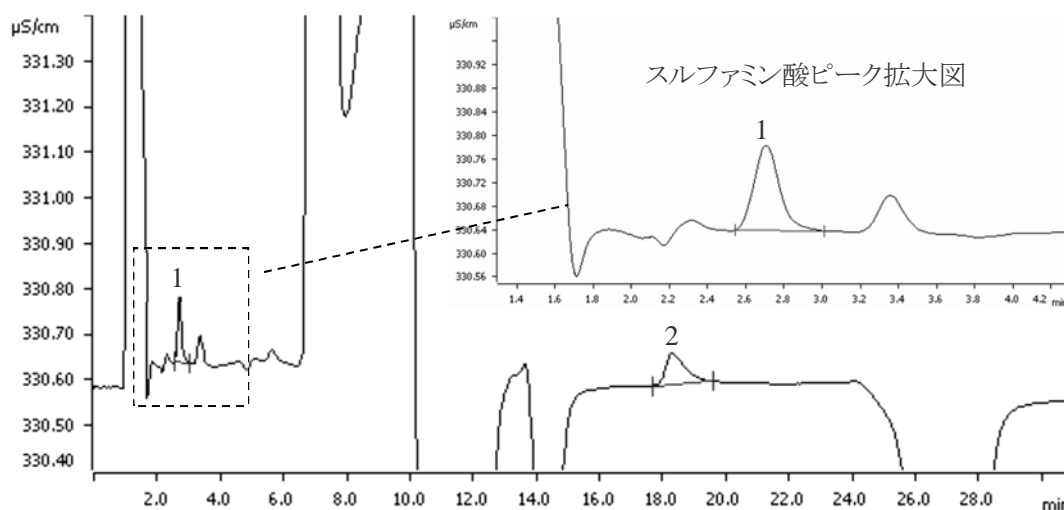


図 硫酸アンモニア中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート

参考 検量線用標準液及び試料溶液(硫酸アンモニウム)のスルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液(スルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 60 ng 相当量(3 mg/L, 20 μL))



(B) 試料溶液(硫酸アンモニウム中にスルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 0.25 % (質量分率) (2,500 μg/g) 相当量添加)

参考図 スルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム
(ピーク: 1.スルファミン酸、2.チオシアン酸)

IC の測定条件

カラム: Shodex IC NI-424(内径 4.6 mm,長さ 100 mm, 粒径 5μm)

その他の条件は(4.2 a)の測定条件の例示のとおり

5.8.b 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.8.b-2017 又は SCN.b-1 とする。

分析試料に水を加えてチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を抽出し、必要に応じて pH を調整し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 210 nm で測定し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) リン酸水素二ナトリウム・12 水和物: JIS K 9019 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) リン酸二水素ナトリウム二水和物: JIS K 9009 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) 過塩素酸ナトリウム一水和物: JIS K 8227 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9000 に規定するチオシアン酸アンモニウム 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- g) チオシアン酸アンモニウム標準液(100 µg/mL)⁽¹⁾: 使用時に、チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- h) 検量線用チオシアン酸アンモニウム標準液(1 µg/mL~20 µg/mL): 使用時にチオシアン酸アンモニウム標準液(100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注 (1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル⁽²⁾を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。
- e) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

注 (2) シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処理してチオシアン酸ナトリウムの測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコーン

ポリマーの均一な薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

備考 1. カラムは Asahipak NH2P-50 4E、CAPCELL PAK NH2 UG80 等の名称で市販されている。

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽³⁾、上澄み液を抽出液とする。

注 (3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え、抽出液とする。

(4.2) pH 調整 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一部(少量)をとり、pH 試験紙を用いて pH を確認する。
- b) a) で抽出液の pH が pH 5 以上の場合は、抽出液を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとり、f) の操作を実施し、試料溶液を調製する。
- c) a) で抽出液の pH が pH 4 以下の場合は、抽出液 40 mL をビーカー 100 mL にとる。
- d) pH 計を用いて水酸化ナトリウム溶液(5 mg/mL)を加えて pH 5~pH 7 に調整し、水で全量フラスコ 50 mL に移し入れる。
- e) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- f) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm~8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10000 \times g$ 程度となる。

備考 3. (4.2)b) 及び e)~f) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフの測定条件:** 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム:** アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム(内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~

250 mm、粒径 5 μm) 又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm \sim 6 mm、長さ 150 mm \sim 250 mm、粒径 5 μm)

- 2) **カラム槽温度**: 30 $^{\circ}\text{C}$ \sim 40 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**⁽¹⁾: リン酸水素二ナトリウム \cdot 12 水和物 1.79 g、リン酸二水素ナトリウム二水和物 0.78 g 及び過塩素酸ナトリウム一水和物 14.04 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- 4) **流量**: 0.9 mL/min \sim 1.0 mL/min
- 5) **注入量**: 10 μL
- 6) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 210 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 210 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と波長 210 nm のピーク面積との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)** と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線よりチオシアン酸アンモニウム量を求め、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を算出する。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)及び亜硝酸の同時測定が可能である。その場合は、亜硝酸標準液(1 mg/mL)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(100 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾を調製し、**(2) g)**のチオシアン酸アンモニウム標準液(100 $\mu\text{g/mL}$)に変えて使用する。以下、**(4.3) b)**と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄、被覆窒素肥料 1 銘柄、配合肥料 2 銘柄、化成肥料 1 銘柄、液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/2 \sim 5 倍相当量のチオシアン酸アンモニウムを添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.025 % (質量分率)、0.01 % (質量分率)、0.005 % (質量分率)及び 0.0025 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 95.4 % \sim 100.5 %、94.7 % \sim 103.8 %、83.3 % \sim 109.0 %及び 87.2 % \sim 103.3 %であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。チオシアン酸アンモニウムは 0.00476 % (質量分率) \sim 0.204 % (質量分率)の範囲で十分な室内再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.002 % (質量分率)程度である。

表1 チオシアン酸アンモニウム試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料1	10	0.00476	0.00019	4.1	0.00060	12.7
家庭園芸用複合肥料2	9	0.00976	0.00029	2.9	0.00050	4.7
家庭園芸用複合肥料3	9	0.0506	0.0019	3.7	0.0022	4.3
化成肥料1	10	0.101	0.002	2.3	0.003	2.6
化成肥料2	11	0.204	0.006	2.7	0.008	3.7
化成肥料3	9	0.00989	0.00037	3.8	0.00060	6.5

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 伊藤浩平, 木村康晴, 長谷川正憲, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ法を用いた肥料中の亜硝酸およびチオシアン酸塩の同時測定, 日本土壤肥料学雑誌, **87**(2), 120~124 (2016)
- 2) 長谷川正憲, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)の測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **8**, 70~78 (2015)

(5) **試験法フローシート** 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法のフローシートを次に示す。

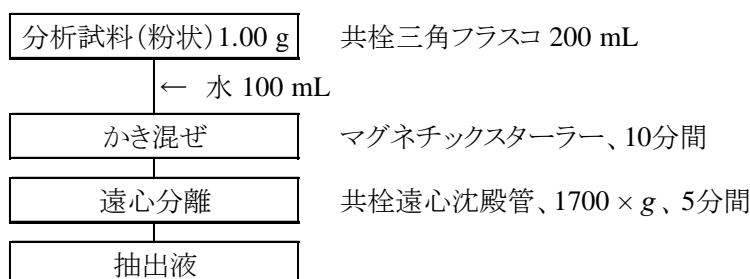


図1-1 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

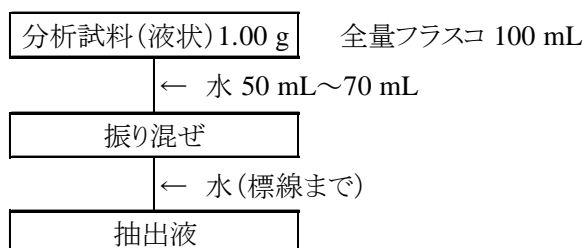


図1-2 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

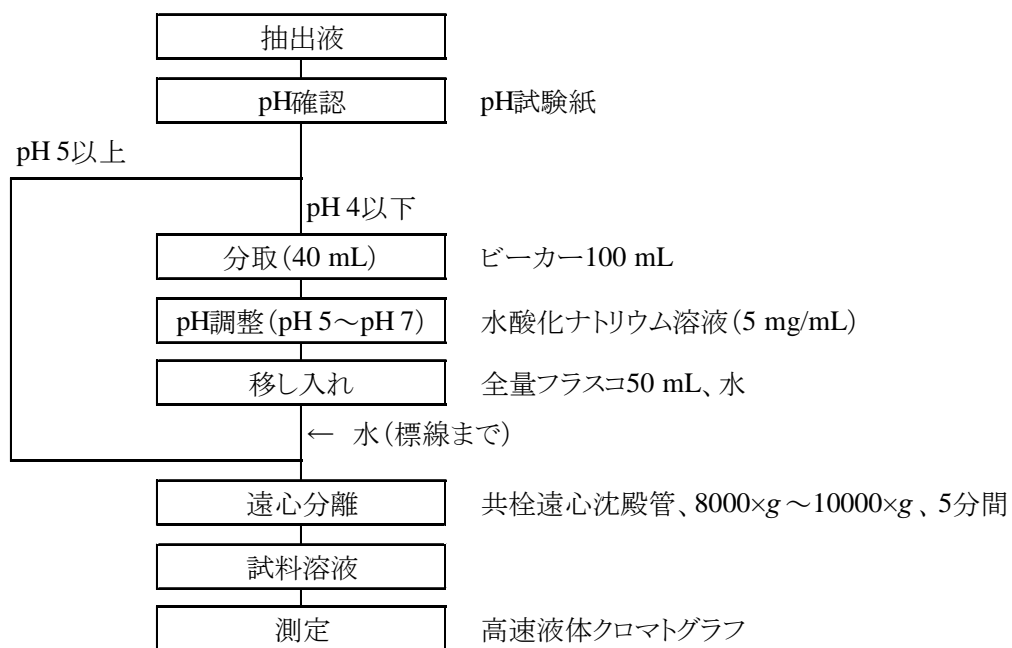
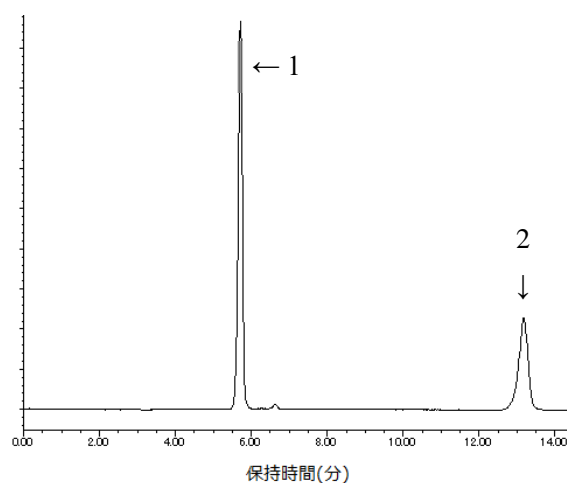


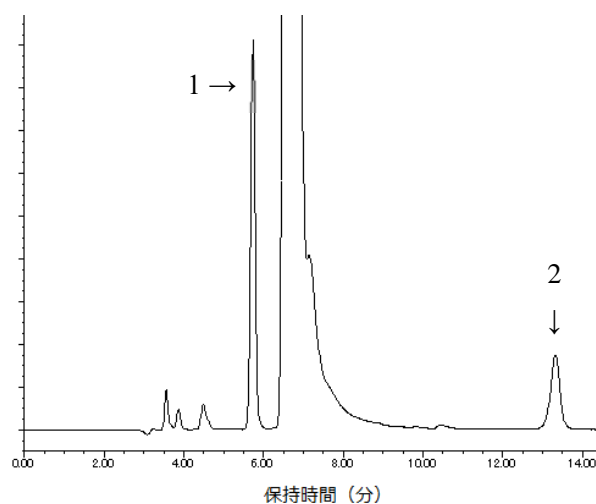
図2 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート (pH調整及び測定操作)

参考 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 100 ng 相当量(10 µg/mL、10 µL))



(B) 試料溶液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各質量分率 0.1 %相当量を配合肥料に添加)

参考図 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム
(ピーク: 1.亜硝酸、2.チオシアン酸)

HPLC の測定条件

カラム: CAPCELL PAK NH2 UG80(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm)

その他の条件は(4.3 a) HPLC 測定条件の例示のとおり

5.9 亜硝酸

5.9.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.9.a-2017 又は NO2.a-1 とする。

分析試料に水を加えて亜硝酸を抽出し、必要に応じて pH を調整し、高速液体クロマトグラフ (HPLC) に導入し、アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 210 nm で測定し、分析試料中の亜硝酸を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) リン酸水素二ナトリウム・12 水和物: JIS K 9019 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) リン酸二水素ナトリウム二水和物: JIS K 9009 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) 過塩素酸ナトリウム一水和物: JIS K 8227 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) 亜硝酸標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウム 0.147 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- g) 亜硝酸標準液(100 µg/mL)⁽¹⁾: 使用時に、亜硝酸標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- h) 検量線用亜硝酸標準液(1 µg/mL~20 µg/mL): 使用時に亜硝酸標準液(100 µg/mL) の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注 (1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル⁽²⁾を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。
- e) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

注 (2) シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処理して亜硝酸の測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコーンポリマーの均一

な薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

備考 1. カラムは Asahipak NH2P-50 4E、CAPCELL PAK NH2 UG80 等の名称で市販されている。

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽³⁾、上澄み液を抽出液とする。

注 (3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え、抽出液とする。

(4.2) pH 調整 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一部(少量)をとり、pH 試験紙を用いて pH を確認する。
- b) a) で抽出液の pH が pH 5 以上の場合は、抽出液を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとり、f) の操作を実施し、試料溶液を調製する。
- c) a) で抽出液の pH が pH 4 以下の場合は、抽出液 40 mL をビーカー 100 mL にとる。
- d) pH 計を用いて水酸化ナトリウム溶液(5 mg/mL)を加えて pH 5~pH 7 に調整し、水で全量フラスコ 50 mL に移し入れる。
- e) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- f) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm~8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10000 \times g$ 程度となる。

備考 3. (4.2)b) 及び e)~f) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフの測定条件:** 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム:** アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム(内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~

250 mm、粒径 5 μm) 又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm \sim 6 mm、長さ 150 mm \sim 250 mm、粒径 5 μm)

- 2) **カラム槽温度**: 30 $^{\circ}\text{C}$ \sim 40 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**⁽¹⁾: リン酸水素二ナトリウム \cdot 12 水和物 1.79 g、リン酸二水素ナトリウム二水和物 0.78 g 及び過塩素酸ナトリウム一水和物 14.04 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- 4) **流量**: 0.9 mL/min \sim 1.0 mL/min
- 5) **注入量**: 10 μL
- 6) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 210 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 210 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と波長 210 nm のピーク面積との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)** と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線より亜硝酸量を求め、分析試料中の亜硝酸を算出する。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)及び亜硝酸の同時測定が可能である。その場合は、亜硝酸標準液(1 mg/mL)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(100 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾を調製し、(2)g)の亜硝酸標準液(100 $\mu\text{g/mL}$)に変えて使用する。以下、(4.3)b)と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄, 被覆窒素肥料 1 銘柄, 配合肥料 2 銘柄, 化成肥料 1 銘柄, 液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/2 \sim 5 倍相当量の亜硝酸を添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.1 % (質量分率)、0.04 % (質量分率)、0.02 % (質量分率)及び 0.01 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 99.0 % \sim 100.8 %、100.4 % \sim 102.0 %、103.1 % \sim 106.6 %及び 101.2 % \sim 105.9 %あった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。亜硝酸は 0.0255 % (質量分率) \sim 0.291 % (質量分率)の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.0003 % (質量分率)程度である。

表1 亜硝酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料1	10	0.0502	0.0005	1.1	0.0009	1.7
家庭園芸用複合肥料2	11	0.0255	0.0007	2.6	0.0009	3.5
家庭園芸用複合肥料3	9	0.150	0.004	2.9	0.005	3.6
化成肥料1	10	0.202	0.004	1.9	0.004	2.2
化成肥料2	10	0.291	0.004	1.3	0.005	1.7
化成肥料3	10	0.0498	0.0007	1.4	0.0010	2.0

- | | |
|----------------------------|---------------|
| 1) 解析に用いた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2)) | 6) 室間再現標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 室間再現相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

参考文献

- 伊藤浩平, 木村康晴, 長谷川正憲, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ法を用いた肥料中の亜硝酸およびチオシアン酸塩の同時測定, 日本土壤肥料学雑誌, **87**(2), 120~124 (2016)
- 長谷川正憲, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)の測定 -共同試験成績-, 肥料研究報告, **8**, 70~78 (2015)

- (5) **試験法フローシート** 肥料中の亜硝酸試験法のフローシートを次に示す。

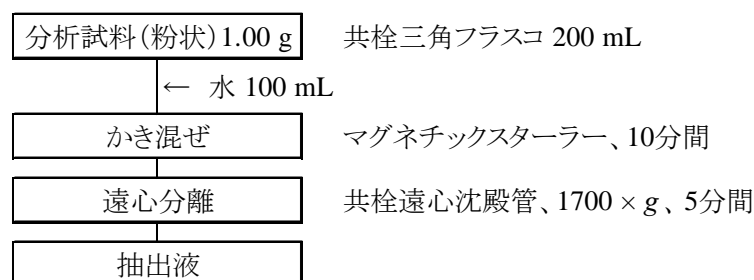


図1-1 肥料中の亜硝酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

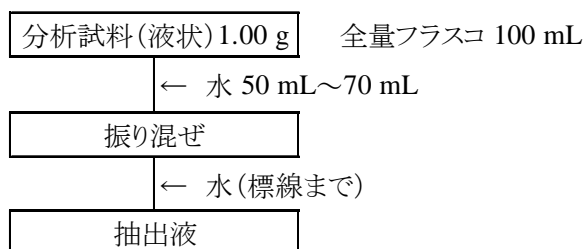


図1-2 肥料中の亜硝酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

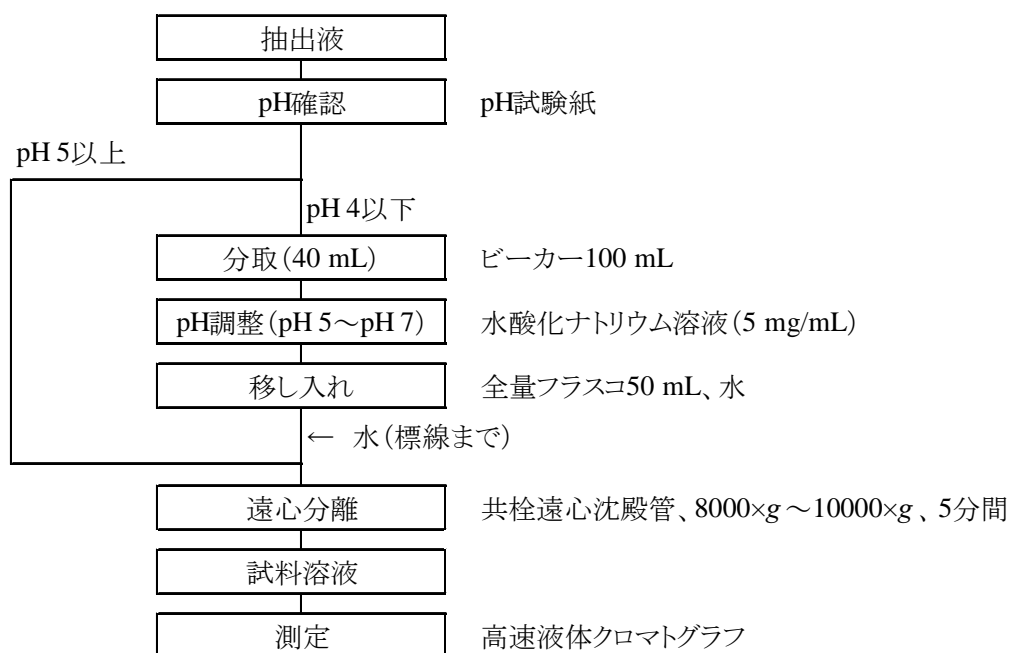
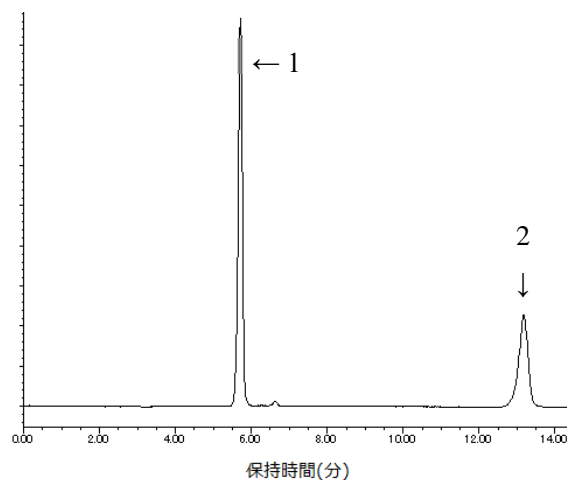


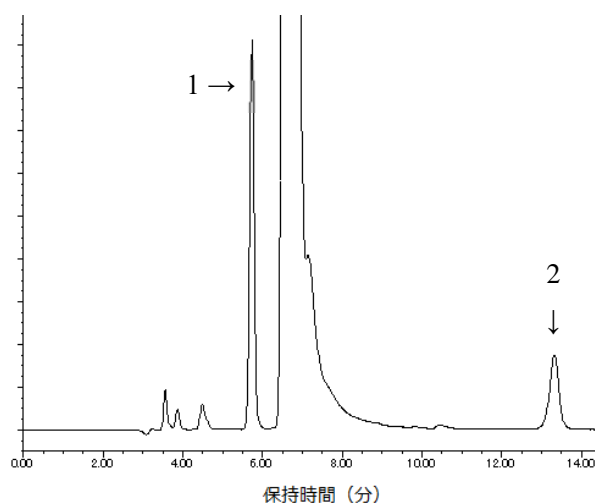
図2 肥料中の亜硝酸試験法フローシート (pH調整及び測定操作)

参考 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 100 ng 相当量(10 µg/mL、10 µL))



(B) 試料溶液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各質量分率 0.1 %相当量を配合肥料に添加)

参考図 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: CAPCELL PAK NH2 UG80(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm)

その他の条件は(4.3 a) HPLC 測定条件の例示のとおり

5.10 ビウレット性窒素

5.10.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は石灰窒素及びそれを含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.10.a-2017 又は B-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてビウレットを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のビウレット性窒素(B-N)を求める。この方法の性能は備考 6 に示す。

この方法によって、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)、グアニジン性窒素(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素(GU-N)が同時に測定できる(備考 5 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL)⁽¹⁾: ビウレット[C₂H₅N₃O₂]⁽²⁾0.491 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、50 °C に加温して溶かし、放冷⁽³⁾後標線まで水を加える⁽³⁾。
- e) ビウレット性窒素標準液(B-N 200 µg/mL): ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- f) ビウレット性窒素標準液(B-N 50 µg/mL~100 µg/mL): ビウレット性窒素標準液(B-N 200 µg/mL) 25 mL~50 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用ビウレット性窒素標準液(B-N 1 µg/mL~50 µg/mL): 使用時にビウレット性窒素標準液(B-N 100 µg/mL)を 1 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) ビウレットとして 97 % (質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

(3) ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL)を冷蔵庫で保存すると析出物が現れることがあるので、常温での保存を推奨する。また、急激な冷却は避けた方がよい。

備考 1. ビウレットは富士フィルム和光純薬、関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm~10 µm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Asahipak ES-502C 7C 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽⁴⁾を共栓遠心沈殿管⁽⁵⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁶⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) 試料溶液中のビウレット性窒素 (B-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(5) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(6) 回転半径 7.2 cm \sim 8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10000 \times g$ 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加えて、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え⁽⁷⁾、共栓遠心沈殿管⁽⁵⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁶⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (7) 試料溶液中のビウレット性窒素 (B-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 3. (4.1.1)c)~d) 又は (4.1.2)c)~d) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフの測定条件:** 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム:** 弱酸性イオン交換樹脂カラム(内径 4.0 mm \sim 7.5 mm、長さ 100 mm \sim 150 mm、粒径 5 μm \sim 10 μm)
- 2) **カラム槽温度:** 40 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液⁽¹⁾:** りん酸二水素カリウム 3.92 g 及びりん酸 0.12 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- 4) **流量:** 0.6 mL/min
- 5) **注入量:** 10 μL
- 6) **検出器:** 吸光光度検出器、測定波長 190 nm

備考 4. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過して調製してもよい。

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。
- 2) 各検量線用標準液のビウレット性窒素(B-N)濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) ピーク高さから検量線よりビウレット性窒素(B-N)量を求め、分析試料中のビウレット性窒素(B-N)を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素(B-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)、グアニジン性窒素(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素標準液(GU-N)の同時測定が可能である。その場合は、ビウレット性窒素標準液(B-N 1 mg/mL)、尿素性窒素標準液(U-N 2 mg/mL)、ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 2 mg/mL)、グアニジン性窒素標準液(Gd-N 2 mg/mL)及びグアニル尿素性窒素標準液(GU-N 2 mg/mL)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(200 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾を調製し、**(2) e)**のビウレット性窒素標準液(B-N 200 $\mu\text{g/mL}$)に変えて使用する。以下、**(4.2) b)**と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 6. 真度の評価のため、アセトアルデヒド縮合尿素肥料、化成肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料各 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、0.2 % (質量分率)、0.1 % (質量分率)及び 0.02 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 87.0 %～95.1 %、90.6 %～101.1 %及び 91.2 %～105.5 %であった。

精度の評価のため、配合肥料、化成肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 % (質量分率)程度である。

備考 7. 石灰窒素にはビウレット性窒素(B-N)の測定に影響する成分があるので、留意すること。

表1 ビウレット性窒素の日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{1(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}$ ⁷⁾ (%)
配合肥料	5	0.204	0.0006	0.3	0.0017	0.9
化成肥料	5	0.0969	0.0006	0.6	0.0016	1.6
家庭園芸用複合肥料	5	0.0103	0.0001	0.9	0.0001	0.9

- | | |
|------------------------------|-------------|
| 1) 2点併行試験を実施した試験日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2)) | 6) 中間標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 中間相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

表2 ビウレット性窒素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
化成肥料1	9	0.00963	0.00030	3.1	0.00029	3.1
化成肥料2	10	0.0201	0.0003	1.6	0.0007	3.4
化成肥料3	12	0.114	0.013	11.7	0.017	15.3
化成肥料4	11	0.212	0.017	7.8	0.026	12.4
尿素	12	0.832	0.050	6.0	0.086	10.3

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 1) 解析に用いた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(n =試験室数×試料数(2)) | 6) 室間再現標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 室間再現相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

参考文献

- 1) 恵智正宏, 木村康晴, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定 —単一試験室の妥当性確認—, 肥料研究報告, **10**, 72~85 (2017)
- 2) 船木紀夫, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **10**, 86~100 (2017)

(5) 試験法フローシート 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシートを次に示す。

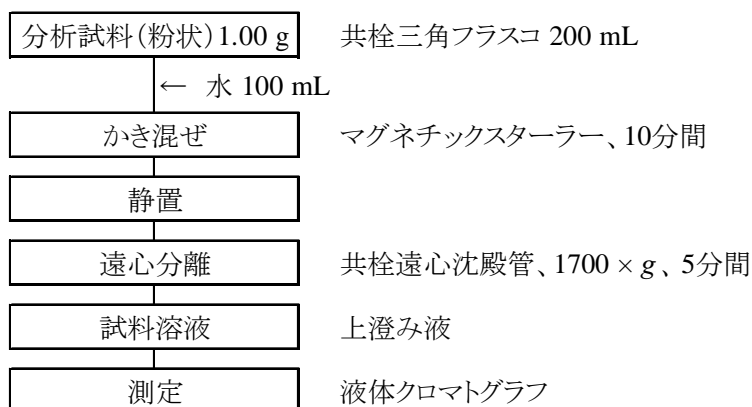


図1 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.1)及び測定)

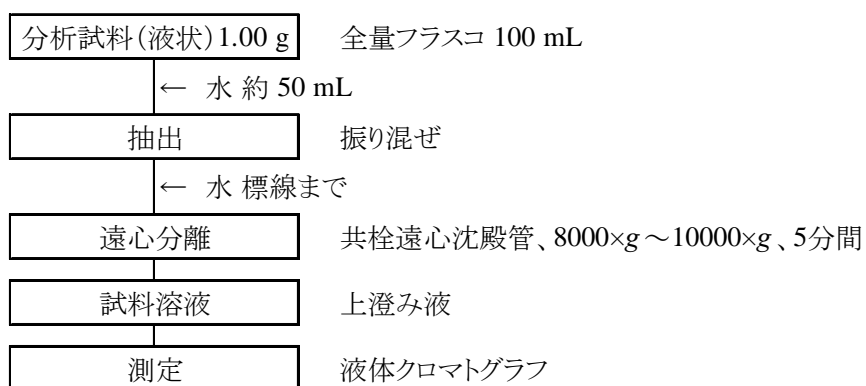
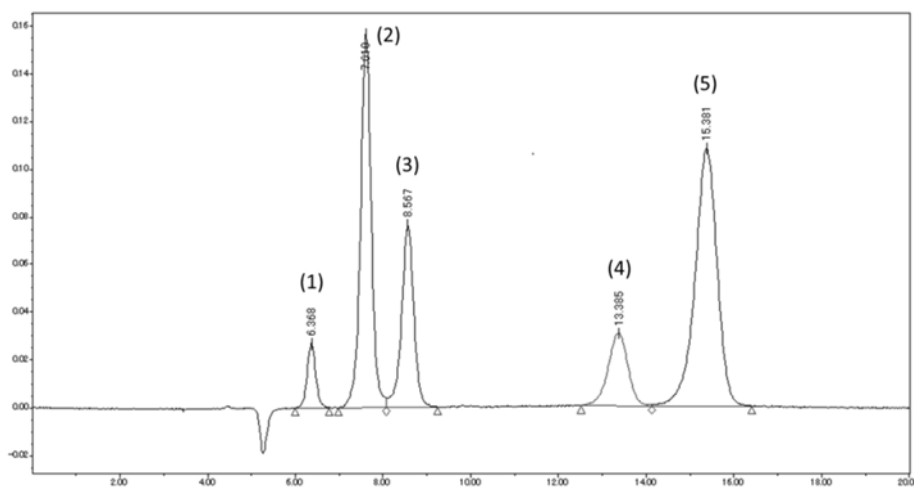


図2 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.2)及び測定)

参考 ビウレット性窒素の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図 検量線用混合標準液(各 10 mg/L)の HPLC クロマトグラム

ピーク名

- (1) 尿素性窒素 (2) ビウレット性窒素 (3) ジシアンジアミド性窒素
 (4) グアニジン性窒素 (5) グアニル尿素性窒素

HPLC の測定条件

カラム: Asahipak ES-502C 7C(内径 7.5 mm、長さ 100 mm、粒径 9 μm)

その他の条件は(4.2) a) HPLC 測定条件の例示のとおり

5.11 チタン

5.11.a ICP 発光分光分析法(1)

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.11.a-2017 又は Ti.a-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 塩酸: JIS K 8180 に規定する有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) チタン標準液(Ti 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1 mg/mL)。
- f) チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)の 0.1 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: f) 及び g) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽²⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。

- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽³⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(2) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(3) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

備考 2. (4.1)b)の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：334.941 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 334.941 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタン濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(チタンとして 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 標線まで塩酸(1+23) 25 mL を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン(Ti)を算出する。

備考 3. 真度の評価のため、軽量気泡コンクリート粉末肥料、混合りん酸肥料、化成肥料、鉍さいマンガン肥料、成形複合肥料、液状複合肥料、混合堆肥複合肥料及び配合肥料を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)～0.5 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 92.9 %～99.5 %であった。

精度の評価のため、混合りん酸肥料及び化成肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.001 % (質量分率)程度である。

表1 チタンの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
混合りん酸肥料	7	0.950	0.013	1.7	0.031	4.3
化成肥料	7	0.130	0.002	1.4	0.006	3.2

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析法によるチタンの測定, 肥料研究報告, **10**, 29~40 (2017)

(5) 試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

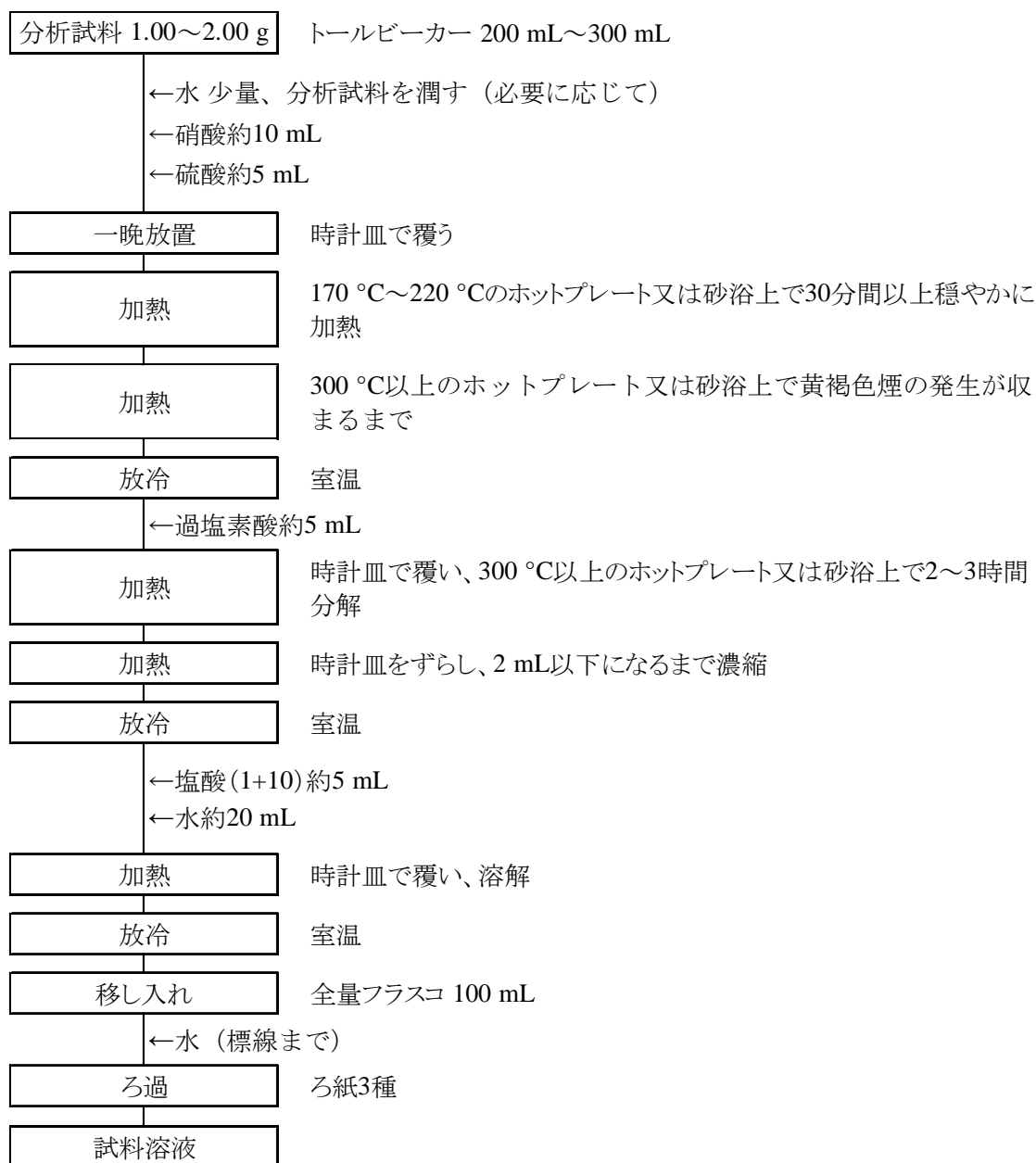


図1 肥料中のチタン試験法フローシート (抽出操作)

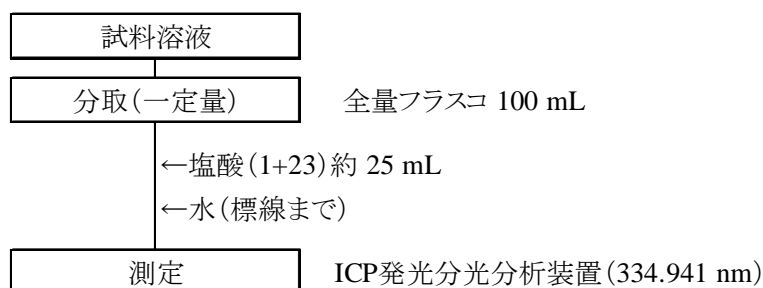


図2 肥料中のチタン試験法フローシート (測定操作)

5.11.b ICP 発光分光分析法(2)

(1) 概要

この試験法は鉍さいけい酸質肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.11.b-2017 又は Ti.b-1 とする。

分析試料を硫酸水素アンモニウムで融解した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は備考 2 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硫酸水素アンモニウム: 純度 98 % (質量分率) 以上
- c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) チタン標準液(Ti 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1 mg/mL)。
- e) チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 1 mg/mL) の 0.1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e) 及び f) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 400 °C まで調節可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 硫酸水素アンモニウム約 10 g を加える⁽²⁾。
- c) 350 °C 以上のホットプレートで加熱し、融解した硫酸水素アンモニウムと分析試料を完全に接触させる⁽³⁾。
- d) 時計皿で覆い、350 °C 以上で 1 時間加熱する。
- e) 放冷後、塩酸(1+5) 約 25 mL 加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。
- g) ろ液の 10 mL を別の全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加えて試料溶液とする。
- h) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b) ~ f) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(2) 硫酸水素アンモニウムは腐食性があるため、樹脂製の薬さじを用いること。

- (3) 硫酸水素アンモニウムが融解した後、トールビーカーを傾る等の操作を実施して分析試料と接触させる。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：334.941 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 334.941 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタン濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン (Ti) を算出する。

備考 2. 真度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料 2 点を用いて、添加回収試験を行った結果、0.1 % (質量分率) ~ 0.2 % (質量分率) の添加レベルでの平均回収率は 95.1 % ~ 98.2 % であった。

精度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料 2 点を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.02 % (質量分率) 程度である。

表1 チタンの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
鉍さいけい酸質肥料1	7	0.525	0.005	1.0	0.005	1.0
鉍さいけい酸質肥料2	7	0.112	0.002	1.6	0.003	2.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介：ICP 発光分光分析法によるチタンの測定，肥料研究報告，10，29~40 (2017)

(5) 試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

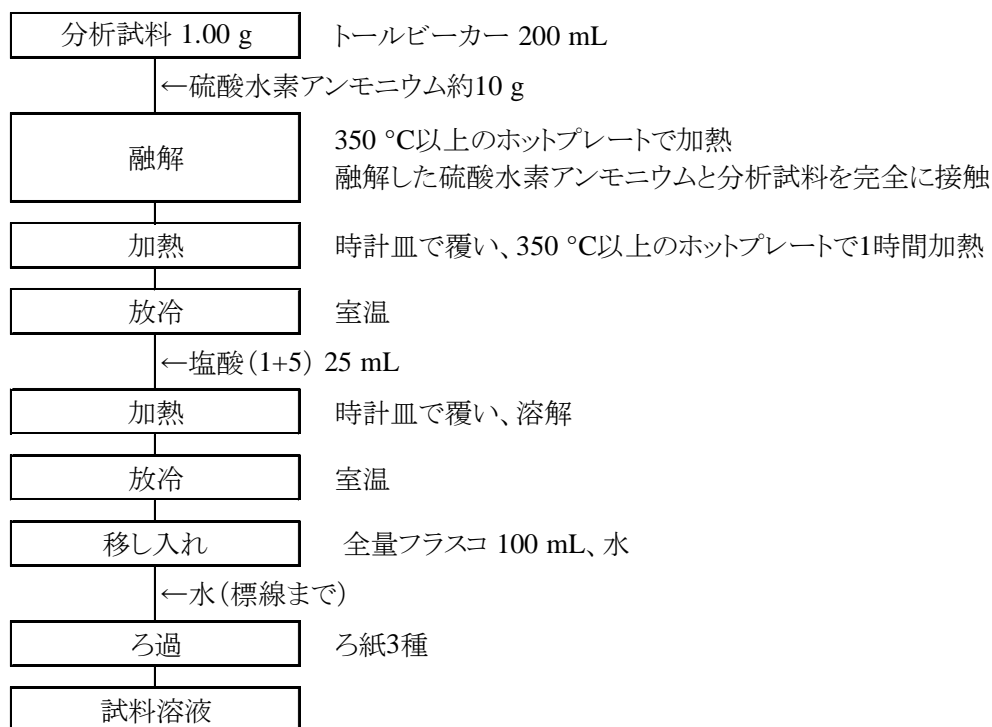


図1 肥料中のチタン試験法フローシート(抽出操作)

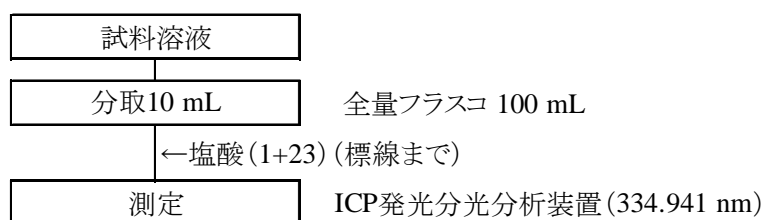


図2 肥料中のチタン試験法フローシート(測定操作)

5.12 亜硫酸

肥料分析法(1992年版)の5.3 亜硫酸の分析法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所：肥料分析法(1992年版), p.78~79, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.196~197, 養賢堂, 東京(1988)